

**Über Umsetzungen α -halogener Äther
und Thioäther mit anorganischen Rhodaniden**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von
Uwe Scheel
aus Dortmund

Marburg/Lahn 1966

Die Untersuchungen in Bezug auf die Natur
und Beschaffenheit der menschlichen Seele



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Über Umsetzungen α -halogener Äther und Thioäther mit anorganischen Rhodaniden

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn



vorgelegt von
Uwe Scheel
aus Dortmund

Marburg/Lahn 1966



Als Dissertation angenommen am: 5. 5. 1966

Berichterstatter: Professor Dr. H. Böhme

Mitberichterstatter: Professor Dr. K. Dimroth

Tag der mündlichen Prüfung: 25. 5. 1966

Inhaltsverzeichnis

Theoretischer Teil

	Seite
Einleitung	1
Darstellung von Thiocyanatomethyl-alkylsulfiden	5
Unterscheidung von Rhodaniden und Senfölen durch quantitative Oxydation mittels Monoperphthalsäure	16
Darstellung von Thiocyanatomethyl-alkylsulfonen	20
Versuchte Darstellung von Isothiocyanatomethyl-sulfonen durch Umlagerung entsprechender Rhodanide	22
Umlagerung der Thiocyanatomethylsulfide zu entsprechenden Senfölen	24
Versuch einer Darstellung von Disulfiden aus Thiocyanatomethyl-sulfonen	26
Darstellung von Bis-isothiocyanato-methyl-thioäther	28
Umsetzungen von Bis- α -chloräthylthioäther mit Alkalirhodanid	33
Umsetzungen von α -halogenierten Äthern mit anorganischem Rhodanid	36
Versuch einer Wiederholung der Darstellung des in einer früheren Arbeit beschriebenen Acetoxy-methylsenföles	38
Vergleich der Stabilität von Acetoxy-methylrhodanid und Acetomerkapto-methylrhodanid	42
Ultraviolett-Absorptionsspektren einiger Rhodanide und Senföle	48
Umsetzungen von Dichlormethyl-methyl-äther und Dichlormethyl-methyl-thioäther mit Silberrhodanid	52
Zusammenfassung	58

Inhaltsverzeichnis

Praktischer Teil

Seite

γ -Phenyl-propyl-merkapto-methyl-senföl	63
N-Methyl-merkapto- γ -phenyl-propyl-N'-phenyl-thioharnstoff	64
N-Methyl-merkapto- γ -phenyl-propyl-thioharnstoff	65
Thiocyanatomethyl-äthylthioäther	66
Thiocyanato-dimethylthioäther	68
Thiocyanatomethyl-äthylsulfon	69
Thiocyanato-dimethylsulfon	71
α' -Diisothiocyanto-dimethylthioäther	73
Bis-(thiocarbamido-methyl)-thioäther	75
Bis-(phenylthiocarbamido-methyl)-thioäther	76
Bis-(α -isothiocyanto-äthyl)-thioäther	77
Bis-(α -thiocyanato-äthyl)-thioäther	78
Bis-(α -thiocyanato-äthyl)-sulfon	79
Bis-(α -thiocyanato-äthyl)-sulfoxid	80
(Diisothiocyanto-methyl)-methyl-äther	81
2,4-Diaza-1,5-bis-diisobutylamino-3-oxamethyl-penta-1,5-dithion	82
(Diisothiocyanto-methyl)-methyl-thioäther	84
2,4-Diaza-1,5-bis-dibenzylamino-3-thiamethyl-penta-1,5-dithion	85
Umlagerung von Thiocyanatomethyl-äthylthioäther in Isothiocyanatomethyl-äthylthioäther	86
Umlagerung von Thiocyanato-dimethylthioäther in Isothiocyanato-dimethylthioäther	87

Unterscheidung zwischen Rhodaniden und Senfölen
durch quantitative Oxydation mittels Monoper-
phthalsäure

88

- a) Einwirkung von Monoperphthalsäure auf
Methylrhodanid

89

- b) Einwirkung von Monoperphthalsäure auf
Methylsenföl

90

- c) Einwirkung von Monoperphthalsäure auf
Thiocyanatomethyl-äthylthioäther

91

- d) Einwirkung von Monoperphthalsäure auf
Isothiocyanatomethyl-äthylthioäther

92

- e) Einwirkung von Monoperphthalsäure auf
Thiocyanato-dimethylthioäther

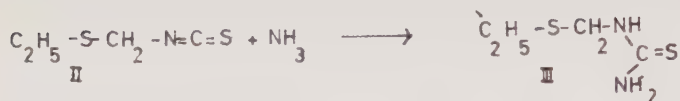
93

- f) Einwirkung von Monoperphthalsäure auf
Isothiocyanato-dimethylthioäther

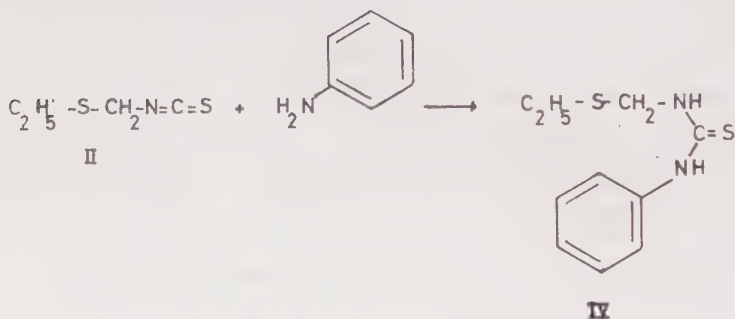
94

Theoretischer Teil

Die Senfölstruktur dieser Verbindung wurde durch Reaktion mit 25-prozentigem Ammoniak zu Äthylmerkaptomethyl-thioharnstoff (III)³⁾ bewiesen



sowie durch Reaktion mit Anilin zu N-Methylmerkaptomethyl-N'-phenyl-thioharnstoff (IV)⁴⁾:

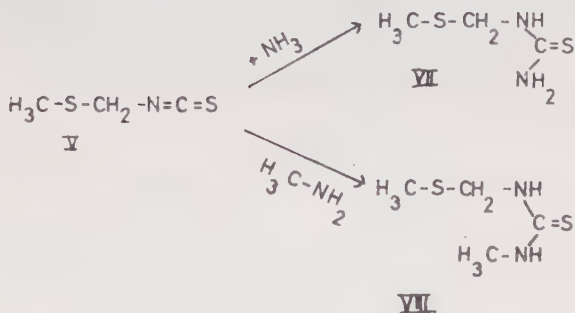


Anscheinend in Unkenntnis dieser Veröffentlichung haben im Jahre 1961 die Amerikaner HASSELSTROM, CLAPP, MANN und LONG die völlig analoge Darstellung von Isothiocyanatodimethyl-sulfid (V) aus Chlordimethyl-sulfid (VI) und Kaliumrhodanid in siedendem Petroläther beschrieben⁵⁾:

4) H.BÖHME, H.FISCHER u. R.FRANK, Liebigs Ann.Chem. 563, 71
5) T.HASSELSTROM, R.C.CLAPP, L.T.MANN jr. u. L.LONG jr., J. org. Chemistry 26, 3026 (1961)

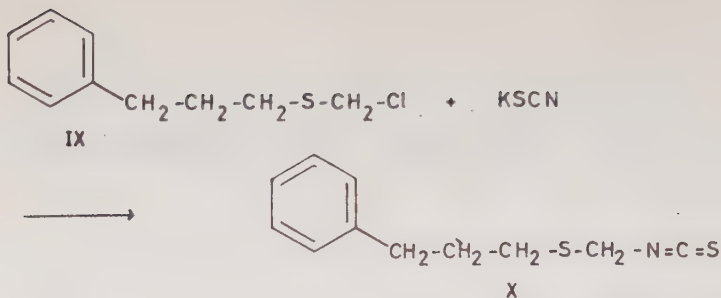


und gleichfalls das Vorliegen eines Senföles durch Darstellung einiger Thioharnstoffderivate, z.B. (VII) und (VIII) bewiesen:

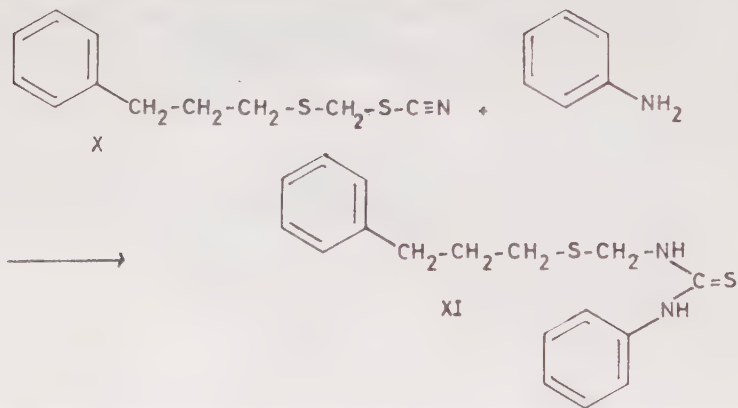


Als weiteres Analagon habe ich den von B.HAACK⁶⁾ kürzlich beschriebenen Chlormethyl-*γ*-phenyl-propylthioäther (IX) mit Kaliumrhodanid in siedendem Aceton zum entsprechenden *γ*-Phenyl-propyl-merkapto-methylsenföl (X) umgesetzt:

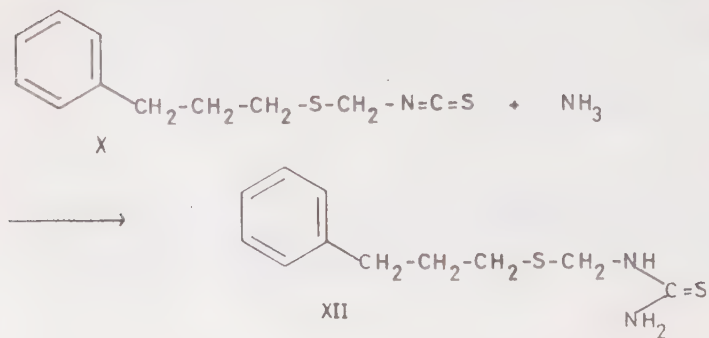
6) B.HAACK, Dissertation 1966



Auch hier konnte die Senfölsstruktur dieser Verbindung durch Umsetzung mit Anilin zum N-Phenyl-N'-methylmerkapto- γ -phenylpropyl-thioharnstoff (XI)



und durch Umsetzung mit Ammoniak zum N-Methylmerkapto- γ -phenylpropyl-thioharnstoff (XII) bewiesen werden:



Sie wurde ferner durch Aufnahme des nachstehenden Infrarot-Absorptionsspektrums, welches die typische breite Bande bei $2100\text{ cm}^{-1} = 4,75\text{ }\mu$ enthält, nachgewiesen (siehe auch S.12)

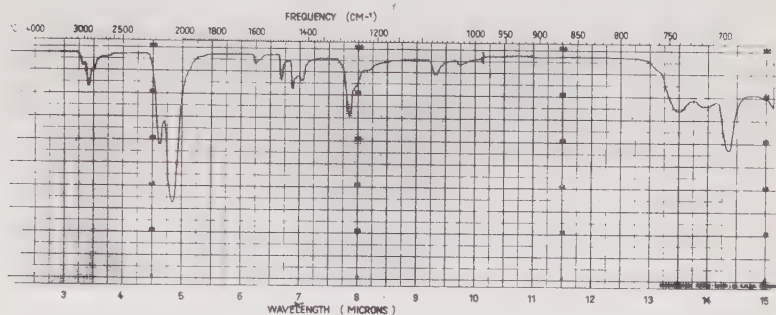


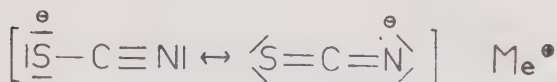
Abb.: 1

IR-Spektrum von γ -Phenylpropyl-merkaptomethyl-senfö (X)

Darstellung von Thiocyanatodimethyl-sulfid und Thiocyanato-
methyl-äthyl-sulfid

Nicht bekannt sind hingegen bis zum heutigen Tage die entsprechenden Rhodanide, deren Synthese die mir gestellte Aufgabe war. Die Unterscheidung der beiden Verbindungstypen schien ziemlich einfach zu sein. Einmal sollten die Rhodanide im Gegensatz zu den Senfölen nach Umsetzung mit Ammoniak oder Aminen keine Thioharnstoffderivate liefern; zum andern dürften sich die Isomeren im Siedepunkt und im Brechungsindex unterscheiden. Ich ging zunächst davon aus, daß eine Umsetzung von anorganischem Rhodanid und halogeniertem Thioäther in einem möglichst polaren Lösungsmittel

zum Erfolg führen könnte, da so das eingesetzte Alkali-rhodanid in Ionen dissoziieren würde. Für die Rhodanid-
ionen wird folgende Mesomerie formuliert, die weitgehend
zu Gunsten der linken Grenzformel anzunehmen ist:



Ich setzte also Chlormethyl-äthyl-sulfid (I) mit
einer wäßrigen, konzentrierten Kaliumrhodanidlösung bei
einer Temperatur von 0° C unter ständigem Rühren um.
Nach der Reinigung des Rohproduktes durch Destillation
im Wasserstrahlvakuum erhielt ich jedoch in schlechter
Ausbeute rhodanidfreies Senföl; denn aus meinem Produkt
bildeten sich durch Reaktion mit Ammoniak oder Anilin die
bekannten Thioharnstoffderivate III oder IV. Außerdem
stimmte der Brechungsindex meines Produktes mit dem des
von BÖHME, FISCHER und FRANK in Acetonlösung dargestellten
Senföles (II) überein. Bei einer Wiederholung dieses Ver-
suches habe ich das Reaktionsprodukt an einer Kurzweg-
Destillationsapparatur bei einem Druck von 10⁻² Torr und
einer Badtemperatur von 25-35° C destilliert, um eine
eventuelle thermische Umlagerung des Rhodanides zum ent-
sprechenden Senföl nach Möglichkeit hintanzuhalten. Aber
auch jetzt erwies sich die gewonnene Substanz als reines
Senföl.

Um die Möglichkeit einer katalytischen Isomerisierung des vielleicht primär entstandenen Rhodanides zum Senföl II durch gelöstes Kalium- oder Natriumrhodanid auszuscheiden, führte ich die Reaktion anschließend in absolutem Äther und mit wasserfreiem, fein gepulvertem Kaliumrhodanid durch, das unter diesen Bedingungen nur zu einem sehr geringen Teil in Lösung gehen dürfte. Auch diese Umsetzung führte aber analog der in Benzol oder Petroläther zum Senföl II, wie sich durch Herstellung des entsprechenden Thioharnstoffderivates durch Zusammengeben mit Anilin in Äther und durch den Brechungsindex nachweisen ließ. So schien mir ein weiteres Variieren der Reaktionsmedien nicht sinnvoll, da sowohl in extrem unpolaren als auch in sehr polaren das Ergebnis letztlich immer gleich blieb: Bei allen Versuchen wurde das schon bekannte Senföl II erhalten.

Eine weitere Möglichkeit, ein Thiocyanatomethylalkyl-sulfid zu erhalten, war vielleicht durch eine geringfügige Abwandlung des Alkylsubstituenten zu erreichen. Bei den weitaus meisten Darstellungen von organischen Rhodaniden und Senfölen oder Isomerisierungen von Rhodaniden zu Senfölen ist immer wieder die Tatsache zu beobachten, daß die Chlorverbindungen, bei denen das Halogen relativ fest an den organischen Rest gebunden ist, auch zu entsprechend stabilen Rhodaniden umgesetzt werden können. Ist aber das Chlorid sehr reaktionsfähig, so erhält man entweder wie in dem oben beschriebenen Fall

sofort das Senföl oder ein Rhodanid, das leicht - oft schon beim Aufarbeiten - zum Senföl isomerisiert⁷⁾.

Aus diesem Grunde erschien es mir sinnvoll, statt des Chlormethyl-äthyl-sulfids (I) Chlormethyl-methyl-sulfid (VI) einzusetzen. Bei der Hydrolyse dieser beiden chlorierten Thioäther wurde nämlich von H.BÖHME und Mitarbeitern gefunden, daß Chlormethyl-äthyl-thioäther (I) doppelt so schnell reagiert wie Chlordimethyl-thioäther (VI)⁸⁾. Deshalb führte ich die oben genannten Umsetzungen in Wasser und Äther als Lösungsmittel mit diesem durch, erhielt aber wieder lediglich das Senföl (V), das sich mit Hilfe von Ammoniak in das entsprechende Thioharnstoffderivat überführen ließ.

Nachdem Variationen im Hinblick auf das Reaktionsmedium und den organischen Rest nicht den gewünschten Erfolg gebracht hatten, konnte man schließlich noch daran denken, das Kation des eingesetzten anorganischen Rhodanids zu ändern. Wie schon erwähnt, wird den Alkalirhodaniden zugeschrieben, daß sie die Isomerisierung von Rhodaniden zu Senfölen katalytisch beschleunigen. Um diese Katalysierung nach Möglichkeit vollständig auszuschalten und eine thermische Umlagerung zu unterbinden, versuchte ich, Chlormethyl-äthyl-sulfid (I) mit einer Suspension von getrocknetem, frisch hergestelltem Silberrhodanid in absolutem Äther unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit bei einer Temperatur von -55°C umzusetzen. Nach drei Tagen

7) A.DICK, Dissertation Marburg 1958

8) H.BÖHME, H.FISCHER u. R.FRANK, Liebigs Ann.Chem. 563, 58

war aber praktisch keine Reaktion eingetreten, und die Ausgangssubstanzen konnten wieder zurückgewonnen werden. Bei den folgenden Versuchen erhöhte ich die Temperatur auf -5°C (Innenthermometer). Gekühlt wurde mit einem Kältethermostaten, so daß auch länger dauernde Reaktionen einfach durchzuführen waren. Nach einer Reaktionsdauer von drei Tagen, während der praktisch ständig gerührt wurde, hatte sich der Kolbeninhalt gelblich verfärbt und besaß einen unangenehm stechenden Geruch. Von ungelösten Silbersalzen wurde jetzt abfiltriert und im Rotationsverdampfer bei Wasserstrahlvakuum eingeengt. Es hinterblieb eine gelbliche, unangenehm stechend riechende und Schleimhaut sowie Augen reizende Flüssigkeit. Die Destillation in der Kurzweg-Destillationsapparatur ergab ein farbloses, klares Öl von gleichem Geruch wie das Rohprodukt. Im Gegensatz zu allen bisher erhaltenen Substanzen war es aber unter keinen Umständen möglich, dieses durch Umsetzung mit Ammoniak oder Anilin in ein Thioharnstoffderivat zu überführen, so daß ich jetzt mit Recht erwarten konnte, das erhoffte Rhodanid XIII oder wenigstens eine Mischung von Rhodanid und Senföl in den Händen zu haben. Der Brechungsindex von $n_D^{20^{\circ}} = 1,5441$ bestätigte diese Annahme; denn der Wert des entsprechenden Senföles II lag bei $n_D^{20^{\circ}} = 1,5710$. Vergleiche mit den Refraktionen anderer Verbindungen, die an jeweils gleichen organischen Resten eine Thiocyanato- bzw. Isothiocyanatogruppe haben, zeigen,

daß meine neue Substanz in der für ein Rhodanid zu erwartenden Richtung vom Senföl abweicht. So werden zum Beispiel nachstehende Refraktionen in der Literatur angegeben:

$$\text{Methylrhodanid } n_D^{23,8} = 1,4680$$

$$\text{Methylsenföl } n_D^{37,2} = 1,5258$$

$$\text{Äthylrhodanid } n_D^{20} = 1,4630$$

$$\text{Äthylsenföl } n_D^{20} = 1,5044$$

Eine weitere erfolgsversprechende Möglichkeit der Unterscheidung lag in der Aufnahme eines Infrarot-Absorptionsspektrums. So schreibt N.KHARASH⁹⁾, daß organische Rhodanide bei $4,67 \mu = 2140 \text{ cm}^{-1}$ eine sehr scharfe, Senföle aber im gleichen Bereich eine starke, verbreiterte Bande aufweisen. Die Senfölbände hat meist noch eine Schulter zur kurzwelligen Seite hin.

Das Infrarot-Spektrum meiner Substanz zeigte in dem entscheidenden Gebiet sowohl die breite, für Senföle typische Bande als auch den für Rhodanide charakteristischen Zacken:

9) N.KHARASH Organic Sulfur Compounds
Verlag Pergamon Press 1961

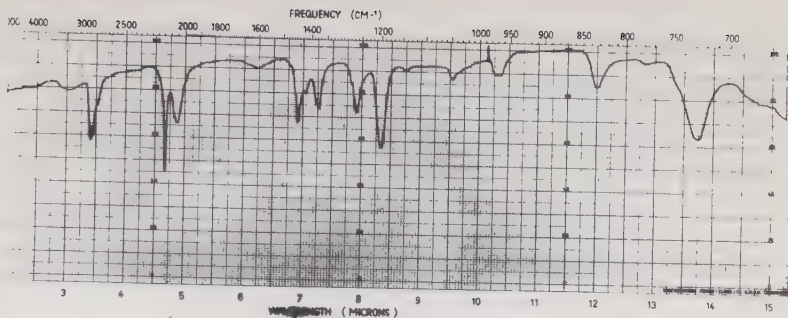


Abb.: 2

Infrarotspektrum des mit Äthylmerkapto-methylsenföl (II) verunreinigten Äthylmerkapto-methylrhodanides (XIII)

Die Senfölbande tritt aber längst nicht so stark hervor wie beim reinen, nach der Vorschrift von H.BÖHME, H.FISCHER und R.FRANK hergestellten Senföl (II)³⁾:

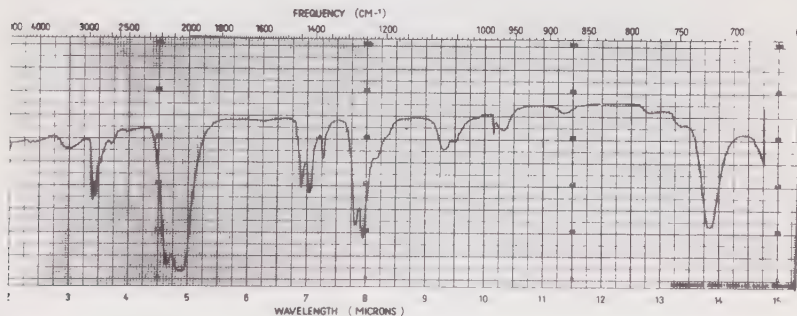


Abb.: 3

IR-Spektrum des Äthyl-merkapto-methylsenföles (II)

Die Tatsache, daß beide Merkmale im Spektrum an etwa der gleichen Stelle liegen, macht zwar die Auswertung zunächst etwas schwierig. Ein Vergleich mit dem Spektrum des reinen Isothiocyanatomethyl-äthylthioäthers (II) läßt aber den Unterschied deutlich erkennen.

Um bei dieser Zuordnung noch sicherer zu gehen, habe ich mir als eindeutig definierte Substanzen Methylsenföhl (XIV)¹⁰⁾ und Methylrhodanid (XV)¹¹⁾ hergestellt und die Infrarot-Spektren aufgenommen. Die beiden Aufnahmen dieser einfachsten aller denkbaren Vertreter beider Klassen lassen klar erkennen, daß der bei weitem eindrucksvollste Unterschied in der Absorption von Infrarotlicht zwischen Rhodaniden und Senföhlen in dem Gebiet zwischen 4,76 und 5,00 μ = 2100 bzw. 2000 cm^{-1} liegt.

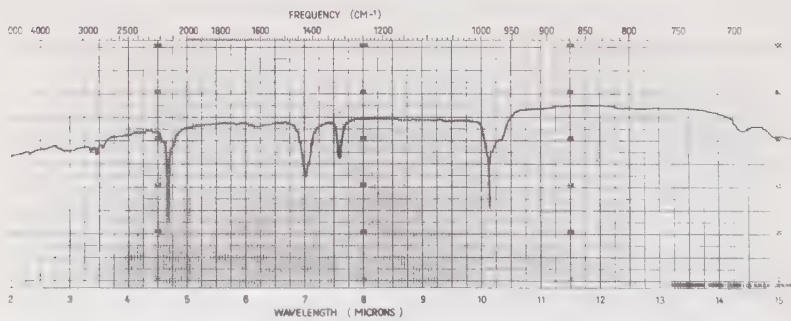


Abb.: 4

IR-Spektrum von Methylrhodanid (XV)

10) A.W.HOFFMANN, Ber.dtsch.chem.Ges. 13, 1349 (1880)
J.v.BRAUN, Ber.dtsch.chem.Ges. 35, 817 (1902)
K.H.SLOTTA u. H.DRESSLER, Ber.dtsch.chem.Ges. 63, 888 (1930)
Organic Synthesis Vol. III 599 (1955)
Verlag J.Wiley & Sons, New York

11) P.WALDEN, Ber.dtsch.chem.Ges. 40, 3215 (1907)

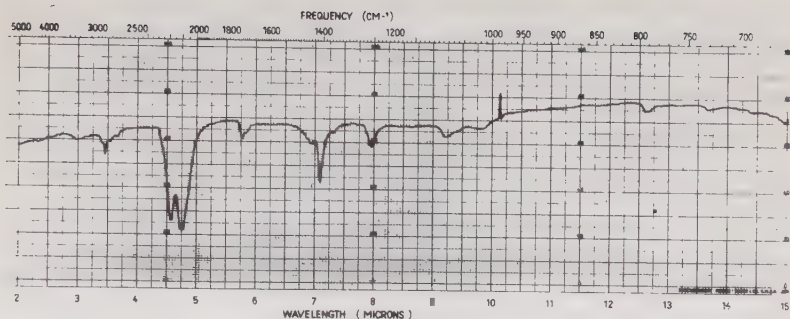


Abb.: 5

IR-Spektrum von Methylsenföl (XIV)

Ich habe mich aus diesem Grunde bei dem Vergleich der Infrarot-Spektren von Rhodaniden und Senfölen stets auf diesen Bereich beschränkt. Etwas lästig - vor allem beim Vorliegen von Gemischen - ist die Tatsache, daß die einzig charakteristischen Banden der Rhodanide und Senföle an derselben Stelle liegen.

Vergleicht man diese Spektren mit dem meines Produktes, so liegt der Schluß nahe, daß dieses aus einem Gemisch von Rhodanid und Senföl besteht mit einem größeren Teil von Rhodanid. Ein anderer Ansatz, bei dem die Umsetzung mit den gleichen Ausgangssubstanzen und in dem gleichen Lösungsmittel bei einer um 25° C höheren Temperatur durchgeführt wurde, ergab, wie aus dem Spektrum ersichtlich war, einen größeren Anteil an Isothiocyanat und war daher weniger brauchbar.

Nun suchte ich nach einer Möglichkeit, Rhodanid und Senföl voneinander zu trennen. Die fraktionierte Destillation schied wegen der mit ihr einhergehenden Isomerisierung von vornherein aus. Die von mir zur Reinigung des Rohproduktes benutzte Kurzweg-Destillationsapparatur eignet sich nur zur Trennung von Substanzen mit wesentlichen Siedepunktsunterschieden. Die Kochpunkte von isomeren Rhodaniden und Senfölen liegen aber erfahrungsgemäß recht dicht beieinander. Als Beispiele seien nachstehende Kochpunkte genannt:

Methylrhodanid Kp ₇₆₀	132°C	Methylsenföl Kp ₇₅₆	117°C
Aethylrhodanid Kp ₇₆₅	145°C	Äthylsenföl Kp ₇₆₅	132°C
Propylrhodanid Kp ₇₆₀	164°C	Propylsenföl Kp ₇₄₃	152°C

So war die Trennung der unveränderten Substanzen mit den mir zur Verfügung stehenden Mitteln nicht möglich.

Die Umsetzungen von Chlormethyl-methyl-sulfid (VI) mit Silberrhodanid in Äther verliefen in gleicher Weise. Auch in diesem Falle erhielt ich, wie aus nachstehendem Spektrum zu ersehen ist, ein Gemisch aus Rhodanid (XVI) und Senföl.

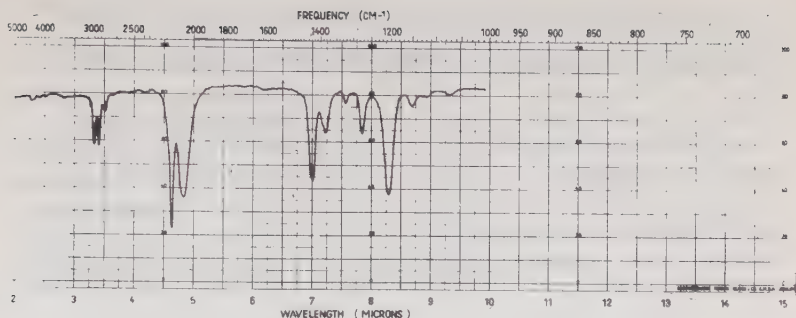


Abb.: 6

IR-Spektrum des mit Senföl verunreinigten Thiocyanato-dimethylsulfids (XVI)

Die Refraktion meines Gemisches betrug $n_D^{20^\circ} = 1,5618$, die des entsprechenden Senföles $n_D^{20^\circ} = 1,5895$. Diese Tatsache zeigt ebenfalls, daß mein Produkt Rhodanid enthält. Der Anteil des Senföles V kann auch hier nicht groß sein, da die Senfölbände bei $4,76 \mu = 2150 \text{ cm}^{-1}$ im Vergleich mit dem folgenden Infrarot-Spektrum des reinen Isothiocyanato-dimethyl-sulfids relativ schwach ausgeprägt ist.

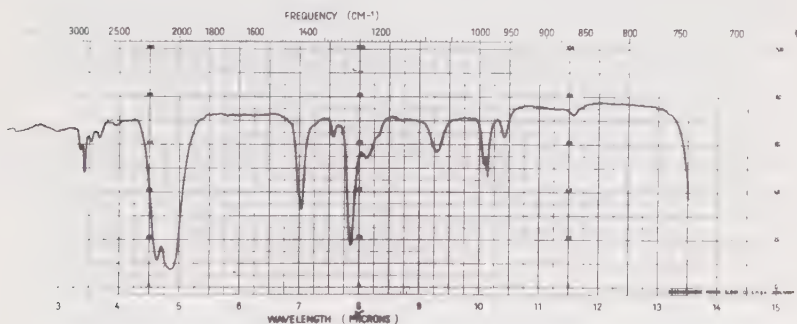


Abb.: 7

IR-Spektrum von Isothiocyanato-dimethylsulfid (V)

Unterscheidung zwischen Rhodaniden und Senfölen durch
quantitative Oxydation mittels Monoperphthalsäure

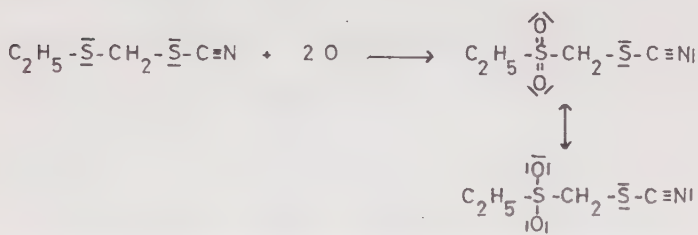
Weiter führte dagegen folgende Überlegung; Die Thiocyanatogruppe ist, wie z. B. Versuche von KLOPPING¹²⁾ gezeigt haben, gegen Oxydationsmittel relativ beständig, während die Isothiocyanatogruppe als oxydationsempfindlich gilt. Daher müßte sich Thiocyanatomethyl-äthyl-sulfid (XIII) in ein Sulfon überführen lassen, während das isomere Isothiocyanat (I) dabei oxydativ zerstört werden sollte. Als ein sehr schonendes Oxydationsmittel schien mir in diesem Falle Monoperphthalsäure¹³⁾ in ätherischer Lösung besonders brauchbar zu sein. Hier bestand außerdem die Möglichkeit, die Oxydation quantitativ durchzuführen und den Überschuß zurückzutitrieren. Um mir einen Überblick über die Reaktion zu verschaffen, setzte ich zunächst Methylrhodanid (XV) und Methylsenföl (XIV) ein. Die Ergebnisse dieses Versuches lehrten, daß die Thiocyanatogruppe von der Monoperphthalsäure unter den gegebenen Bedingungen praktisch nicht angegriffen wird, während die Isothiocyanatogruppe einen erheblichen Verbrauch an Persäure bedingt. Auf diesem Wege bot sich daher eine vernünftige Unterscheidungsmöglichkeit zwischen Rhodanid und Senföl, und es schien weiterhin möglich, die Rhodanide XIII und XVI zwar nicht als unveränderte Substanz sondern als Sulfon aus dem vorliegenden Gemisch zu isolieren.

12) U.S. Pat. 2,855,399 der E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Del. Erf. H.L.KLOPPING (1958)

13) H.BÖHME, Ber.dtsch.chem.Ges. 70, 379 (1937)

Denn die eingesetzten Verbindungen XIII und XVI waren ja Thioäther, die durch Monoperphthalsäure zu Sulfonen oxydiert werden müßten.

Um weiteren Aufschluß über die Zusammensetzung des durch die Reaktion des chlorierten Thioäthers (I) mit Silberrhodanid in Äther bei -5° C hergestellten Produktes zu erhalten, führte ich auch hiermit eine quantitative Bestimmung der Oxydierbarkeit mit Monoperphthalsäure durch. Das reine Thiocyanatomethyl-äthyl-sulfid (XIII) müßte dabei wegen der Oxydation zum Sulfon (XVII) pro Mol Substanz zwei Mol Persäure verbrauchen.



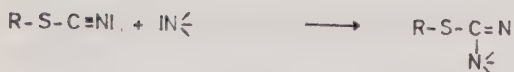
Beim Senföl wäre dagegen ein höherer Verbrauch zu erwarten. Die Durchführung dieser Bestimmung nach den von H.BÖHME angegebenen Methode¹³⁾ brachte recht gute Ergebnisse. Die neue Verbindung verbrauchte genau zwei Mol Persäure pro Mol Substanz. Der Gehalt an Persäure nahm dann nicht weiter ab, wogegen er sich im mit dem entsprechenden Senföl (II) angesetzten Versuch fortwährend verringerte.

Auch diese Ergebnisse bestätigten, daß ich das gesuchte Äthylmerkpto-methylrhodanid in der Hand hatte. Die Verunreinigung mit Senföl konnte nur geringfügig sein, da dieses anderenfalls den Sauerstoffverbrauch der quantitativen Oxydation mit Monoperphthalsäure stärker hätte beeinflussen müssen.

Die quantitative Oxydation des Methylmerkpto-methylrhodanides (XVI) verlief in gleicher Weise, so daß auch hier die Verunreinigung mit Senföl nicht groß sein konnte.

Ich suchte nun nach einer Möglichkeit, aus dem vorliegenden Gemisch das Senföl zu entfernen. Sinnvoll erschien es mir, dabei in folgender Weise vorzugehen: Senföle reagieren, wie schon erwähnt, mit Ammoniak oder Aminen zu Thioharnstoffderivaten, wozu die Rhodanide nicht befähigt sind. Selbst, wenn die gebildeten Thioharnstoffe nicht ausfallen, sondern gelöst bleiben, so dürften sie doch bei einer anschließenden Destillation in der Kurzweg-Destillationsapparatur nicht mit übergehen. Allerdings könnten die Rhodanide unter dem Einfluß von Ammoniak oder Aminen in folgender Weise zu Disulfiden reagieren¹⁴⁾:

14) E.HOGGERT u. W.A.SEXTON, J.chem.Soc. (London)
1947, 815



Einer solchen Umsetzung scheint auch das eingesetzte Thiocyanatomethyl-äthyl-sulfid (XIII) unterworfen gewesen zu sein; denn um den Erfolg der Behandlung mit Ammoniak nachzuprüfen, habe ich das erhaltene Produkt der quantitativen Oxydation mit Monoperphthalsäure unterworfen. Der Verbrauch an Persäure lag jetzt erheblich höher als vor der Behandlung mit Ammoniak. Dieses Ergebnis kann mit der Anwesenheit von Disulfiden oder anderen Zersetzungsprodukten des Rhodanides erklärt werden. Die Versuche, das Thiocyanatomethyl-äthyl-sulfid bzw. -methyl-sulfid vollkommen rein und frei von Senföl zu gewinnen, mußten damit bei den mir zur Verfügung stehenden Mitteln als gescheitert angesehen werden.

Darstellung von Thiocyanatomethyl-alkyl-sulfonen

Mein nächstes Ziel war nun, das bei der Oxydation mit Monoperphthalsäure vermutlich entstandene Thiocyanatomethyl-äthyl-sulfon (XVII) in Substanz zu gewinnen und zu isolieren. Hierbei ging ich ebenfalls wieder nach der von H. BÖHME beschriebenen Methode vor¹³⁾. Nach Absaugen des Äthers und Entfernung der in großen Mengen ausgefallenen Phthalsäure mit Hilfe verdünnter Natriumbikarbonatlösung erhielt ich eine farblose, kristalline Substanz, die nach Umkristallisieren aus Essigester und Sublimation im Ölpumpenvakuum bei einer Temperatur von 98° C schmolz. Die Ausbeute war zunächst allerdings sehr bescheiden. Um diese zu steigern, änderte ich das Aufbereitungsverfahren. Den nach Entfernung des Äthers erhaltenen Kristallbrei extrahierte ich mit heißem Chloroform. Die nach Absaugen des Lösungsmittels zurückbleibenden Kristalle zog ich mit kaltem Chloroform aus und hatte damit die Phthalsäure vollkommen entfernt. Die Ausbeute an Thiocyanatomethyl-äthyl-sulfon nach einmaliger Reinigung hatte sich dadurch auf über 60% der Theorie erhöht und lag jetzt etwa in dem Bereich, der auch sonst bei der Darstellung von Sulfonen nach diesem Verfahren erzielt wird. Auch diese Tatsache spricht dafür, daß der von mir hergestellte Thiocyanatomethyl-äthyl-thioäther (XIII) nur mit relativ geringen Mengen an Senföl (I) verunreinigt sein konnte.

Die Oxydation des Thiocyanato-dimethyl-thioäthers (XVI) zum Sulfon (XVIII) verlief in analoger Weise ohne

größere Schwierigkeiten. Die Infrarot-Absorptionsspektren dieser beiden Verbindungen XVII und XVIII zeigen die für Rhodanide typische, sehr scharfe Bande bei $4,63 \mu = 2160 \text{ cm}^{-1}$:

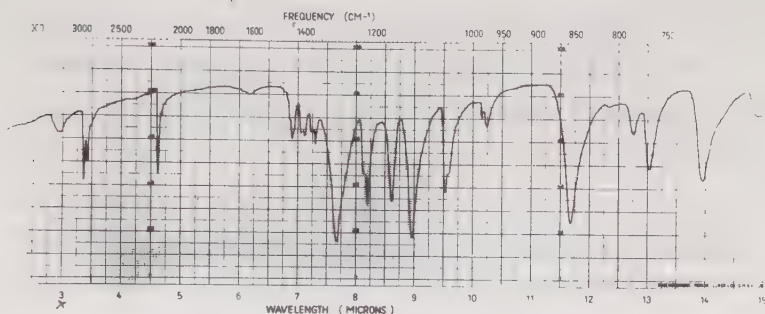


Abb.: 8

Infrarot-Spektrum des Thiocyanatomethyl-äthyl-sulfones(XVII)

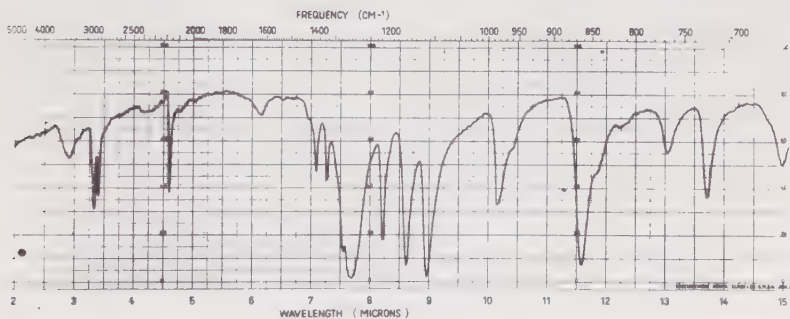


Abb.: 9

Infrarot-Spektrum des Thiocyanato-dimethylsulfones (XVIII)

Die bei den nicht oxydierten Thioäthern XIII und XVI vorhandene Senfölbände ist verschwunden. Jetzt liegen also reine Rhodanide vor.

Das Thiocyanato-dimethylsulfon (XVIII) zeigte im Gegensatz zum Thiocyanatomethyl-äthyl-sulfon (XVII) einen unscharfen Schmelzpunkt, wenn man diesen in der Kappillare und mit Hilfe des Apparates nach Linström ermittelt. Da die Elementaranalyse stimmte, schied eine Verunreinigung mit Fremdstoffen als Ursache aus. Ich vermutete, daß hier eventuell eine thermische Isomerisierung zum Senföl der Grund sein könnte.

Versuche, Isothiocyanatosulfone durch Umlagerung entsprechender Rhodanide darzustellen

Um die Möglichkeit der Isomerisierung der beiden Sulfone XVII und XVIII nachzuprüfen, beschloß ich, diese jeweils in einem präparativen Ansatz eine Zeitlang höheren Temperaturen auszusetzen. Sollte dann eine Umlagerung eingetreten sein, so müßte diese mit Hilfe des Infrarot-Spektrums eindeutig zu erkennen sein.

In je einem Halbmikro-Reagenzglas erhitzte ich 1,0 g Thiocyanatomethyl-äthyl-sulfon (XVII) und Thiocyanato-dimethyl-sulfon (XVIII) in einem Glycerinbad eine Stunde lang auf 150°C und schließlich, da sich laut Infrarot-Spektrum noch kein Erfolg zeigte, auf 180°C , bis die Substanzen thermisch zersetzt wurden. Wie die Aufnahmen der Infrarot-Spektren zeigten, trat nicht die Spur einer Isomerisierung ein. Die scharfe Rhodanid-bande bei $4,63\mu = 2160\text{ cm}^{-1}$ blieb unverändert.

Nun berichtet neben anderen Autoren E.SCHMIDT¹⁵⁾, daß Friedel-Crafts-Katalysatoren auf die Umlagerung von Rhodaniden zu Senfölen beschleunigend wirken. In sehr vielen Fällen ist als Katalysator wasserfreies Zinkchlorid eingesetzt worden. Also erhitzte ich noch einmal je 1,0 g der Sulfone XVII und XVIII unter Zusatz von je 0,1 g wasserfreiem Zinkchlorid. Das Zinkchlorid bewirkte in diesem Falle aber nur eine Beschleunigung der Zersetzung und nicht der Isomerisierung. Das zeigt wieder das nachstehende Infrarot-Spektrum des entsprechend behandelten Thiocyanato-dimethylsulfones:

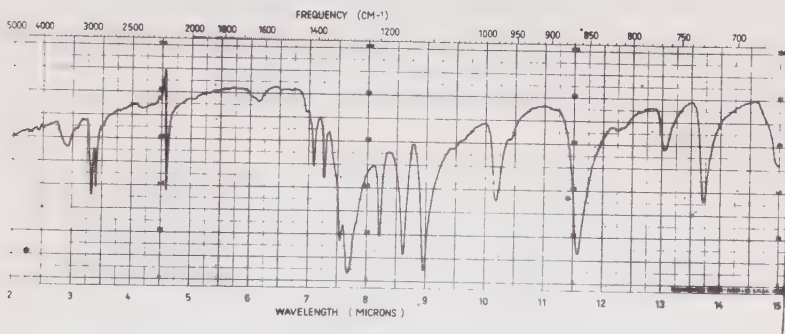


Abb.: 10

IR-Spektrum von Thiocyanato-dimethyl-sulfon (XVIII)
nach Umlagerungsversuch

Damit jedoch war die zunächst angenommene Erklärung für das unscharfe Schmelzen des Thiocyanato-dimethylsulfones hinfällig geworden. Der Grund dürfte deshalb in der thermischen Zersetzung der Substanz bei Tempera-

15) E.SCHMIDT, Liebigs Ann.Chem. 568, 193 (1950)

turen von über 130°C zu suchen sein. Dafür spricht auch, daß beim Schmelzen Braunfärbung eintritt und gasförmige Produkte entweichen.

Umlagerung der Thiocyanato-methylsulfide zu den entsprechenden Senfölen

Es erschien mir weiter interessant, die Geschwindigkeit der Isomerisierung der nicht oxydierten Thiocyanato-thioäther zu untersuchen. Ich hielt also je 1,2 g Methylmerkapto-methyl-rhodanid (XVI) und Äthylmerkapto-methyl-rhodanid (XIII) in einem Halbmikroreagenzglas zwanzig Minuten lang im Glycerinbad bei einer Temperatur von 120°C . Schon dabei trat, wie nachstehende Infrarot-Spektren zeigen, eine fast vollständige Isomerisierung zum Senföl ein.

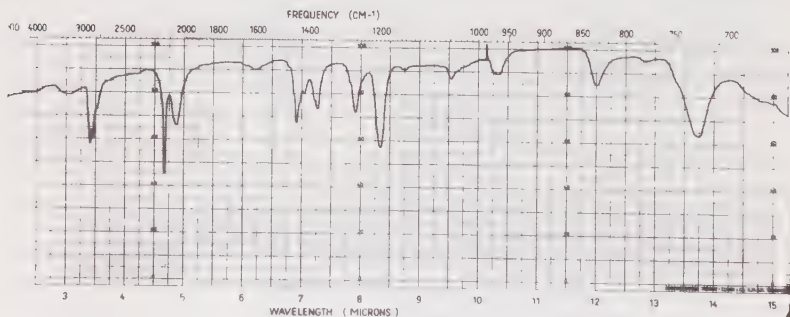


Abb.: 11

IR-Spektrum von Äthyl-merkaptomethyl-rhodanid (XIII)
vor der Umlagerung

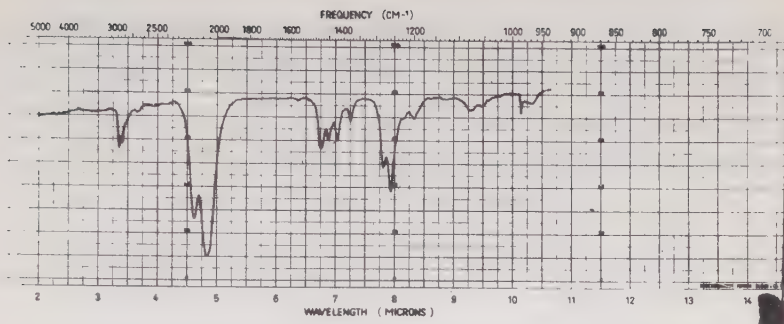


Abb.: 12

Infrarot-Spektrum des Äthylmerkpto-methyl-rhodanides (XIII)
nach der Umlagerung durch Erhitzen auf 120° C nach einer
Zeit von 20 Minuten (oben)

Bei der anschließenden Destillation im Wasserstrahl-
vakuum wurde der Vorgang dann vollendet.

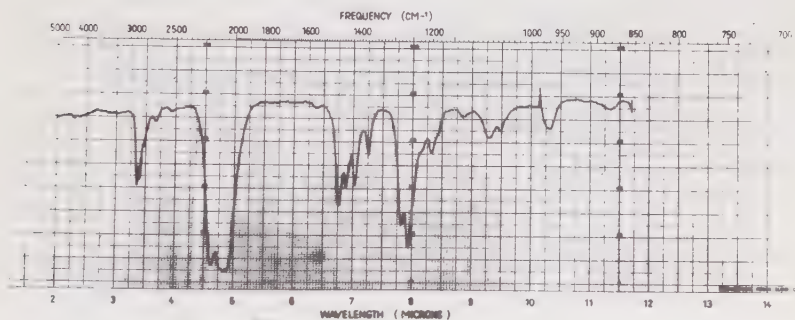


Abb.: 13

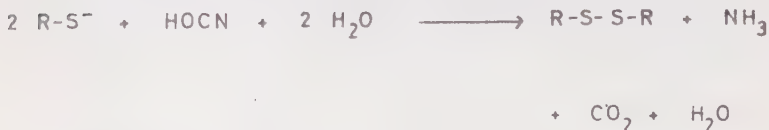
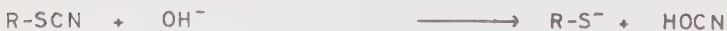
Infrarot-Spektrum des Thioäthers XIII nach vollständiger
Isomerisierung zum Senföl I

Das auf diese Art gewonnene Senföl stimmte in der Refraktion mit dem auf herkömmliche Art hergestellten überein. Durch Reaktion mit Ammoniak ließ sich das entsprechende Thioharnstoffderivat darstellen, das ich durch den Schmelzpunkt identifizieren konnte.

Durch Zusatz von wasserfreiem Zinkchlorid ließ sich zwar die Umlagerung des Rhodanides in kürzerer Zeit und bei tieferer Temperatur durchführen. Es trat dabei aber auch eine erheblich stärkere Zersetzung ein, so daß dieses Verfahren ungünstiger erschien.

Versuch einer Darstellung von Disulfiden aus Thiocyanato- methylsulfonen

Beim Aufarbeiten der Thiocyanato-sulfone hatte ich festgestellt, daß sie schon durch verdünnte, wäßrige Natriumbikarbonatlösung angegriffen werden. Allgemein bekannt ist die Umsetzung von Rhodaniden in alkalisch - wäßrigem Milieu zu Disulfiden¹⁶⁾:



16) Methoden der organischen Chemie Band 9 Seite 69
(1955) G.Thieme Verlag Stuttgart
S.GABRIEL u. W.E.LAUER, Ber.dtsch.chem.Ges. 23, 87 (1890)
V.COBLENTZ, Ber.dtsch.chem.Ges. 24, 2131 (1891)

Interesse verdient auch die Reaktion, bei der aus intermediär gebildetem Merkaptan und dem eingesetztem Rhodanid ein Disulfid gebildet wird:



Durchleiten von Sauerstoff soll die Ausbeute an Disulfiden erhöhen, was durch Oxydation von bei der Reaktion auftretendem Merkaptan erklärt werden kann:



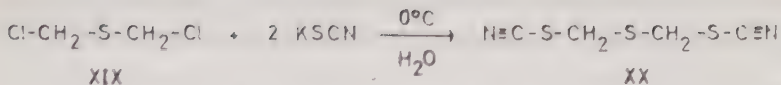
Diese Umsetzung suchte ich zunächst in einer 1-normalen Natronlauge, dann in einer 5-prozentigen Sodalösung und schließlich in einer 5-prozentigen Natriumbikarbonatlösung durchzuführen. Ich ging dabei so vor, daß ich etwa 2 g fein gepulvertes Thiocyanatomethyl-äthyl-sulfon (XVII) zu 50 ml der alkalischen Lösung gab und unter lebhaften Rühren langsam Sauerstoff hindurchperlen ließ, bis die feste Substanz völlig gelöst war. Während der Reaktion wurde fortwährend Blausäure frei, welche von dem durchperlenden Sauerstoff mitgerissen und aus dem Kolben entfernt wurde. Festgestellt habe ich sie zunächst am Geruch.

Sie war leicht nachzuweisen, indem das austretende Gasgemisch entweder durch eine verdünnte Silbernitratlösung oder durch eine verdünnte wäßrige Natronlauge geleitet wurde. Dabei fiel aus der erstgenannten Lösung Silbercyanid aus, und in der letztgenannten war durch Zugabe von Eisen(II)- und Eisen(III)-Ionen die Bildung von Berliner Blau zu erreichen. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches war es jedoch nicht möglich, ein einheitliches Produkt zu isolieren. Nach dem Ansäuern trat eine leichte Trübung auf, und durch Ausschütteln mit verschiedenen Lösungsmitteln sowohl im sauren wie auch im leicht alkalischen Milieu war nur eine geringe Menge einer schmutzig braunen, unangenehm riechenden Schmiere zu erhalten.

Darstellung von Bis-isothiocyanato-methyl-thioäther

Im Gegensatz zu den einfach halogenierten Thioäthern, die nach Umsetzung mit anorganischen Rhodaniden meist sofort Senföle geben, und bei denen die intermediär gebildeten Rhodanide nur unter Anwendung sehr schonender Methoden zu fassen sind, verhalten sich die symmetrischen in α -Stellung zweifach halogenierten Thioäther anders. H.L.KLOPPING¹²⁾ erhielt durch Umsetzung von Bis-chlormethylthioäther (XIX)¹⁷⁾ mit Kaliumrhodanid in wäßriger Lösung Bis-thiocyanato-thioäther (XX):

17) F.G.MANN u. W.J.POPE, J.chem.Soc. (London)
123, 1172 (1923)



Dieses Rhodanid stellt eine farblose, kristalline Substanz dar, die bei etwa 60°C schmilzt. Die Umsetzung verläuft glatt, allerdings nicht ganz so reibungslos, wie nach Lektüre der Patentschrift anzunehmen ist. Durch Umkristallisieren aus Äther und Methanol läßt sich leicht ein sehr reines Produkt erhalten. Mit dem angegebenen Benzol gelingt dies nicht so gut.

Das isomere Senföl (XXI) ist bisher nicht bekannt, so daß ich mich um seine Darstellung bemühte. Ich ging dabei zunächst wieder von der Annahme aus, daß durch die Wahl eines anderen, weniger polaren Lösungsmittels die Bildung eines Senföles eher erreicht werden könnte. So führte ich die Reaktion in Aceton, Äther, Benzol oder Petroläther durch mit dem Erfolg, daß stets reines Rhodanid erhalten wurde. Der Versuch, eine thermische Umlagerung durchzuführen, scheiterte ebenfalls, da sich die Substanz bei Anwendung der erforderlichen, hohen Temperaturen zersetzte. Auch die Zugabe von Zinkchlorid brachte keine Verbesserung der Ergebnisse, da durch diese Maßnahme der Zersetzungs Vorgang beschleunigt wurde.

In der Literatur werden gelegentlich Umsetzungen in einer Salzschnmelze als Lösungsmittel beschrieben¹⁸⁾. Für mein Problem schien mir das Eutektikum von Natriumrhodanid (30 Molprozent) und Kaliumrhodanid (70 Molprozent) besonders geeignet, dessen Schmelzpunkt bei 124° C liegt. Die hohe Temperatur dieses Lösungsmittels und der hohe Überschuß an Alkalirhodanid sollten eine Isomerisierung zum Senföl während der Umsetzung sehr begünstigen. Außerdem sollten - abgesehen von einer gewissen thermischen Zersetzung - Nebenreaktionen ausbleiben.

Diese Erwartungen wurden voll erfüllt, wobei die ersten Umsetzungen allerdings nur Ausbeuten an Senföl von wenigen Prozenten der Theorie brachten. Der Rest des Produktes bestand aus einer schwarzen, teerigen Masse. Dadurch, daß die Reaktion exotherm verlief, stieg die Temperatur nach Zugabe des chlorierten Thioäthers von 125° C auf 180° C und höher an. Diese Reaktionswärme mußte irgendwie abgefangen werden. Schnelles Auswechseln des heißen Bades gegen ein kälteres brachte keinen nennenswerten Erfolg. Da jedes Ableiten von außen unmöglich erschien, nutzte ich die Tatsache, daß beim Übergang einer Substanz vom festen in den flüssigen Aggregatzustand erhebliche Energiemengen verbraucht werden. So schmolz ich das Salzgemisch nur zu etwa drei Vierteln und ließ dann langsam Bis-chlormethyl-thioäther zutropfen. Während der Reaktion verflüssigten sich auch die noch festen

18) W.SUNDERMEYER Z. Anorg. Chem. 313, 290 (1961)
W.SUNDERMEYER, Angew.Chem. 77, 241 (1965)

Anteile der Salze, wobei die Temperatur nicht über 160°C anstieg. Durch diese Maßnahme konnte ich die Ausbeute an Reinsubstanz nach Destillation in der Kurzweg-Destillationsapparatur auf über 55% der Theorie steigern, so daß das Verfahren für präparative Zwecke geeignet erscheint. Das Infrarot-Absorptionsspektrum des farb- und bei Raumtemperatur geruchlosen Öles zeigt bei etwa $5\mu = 2000\text{ cm}^{-1}$ die für Senföle typische breite Bande (Maximum bei $4,88\mu = 2050\text{ cm}^{-1}$) mit einer Schulter zur kurzwelligen Seite hin (Maximum bei $4,62\mu = 2160\text{ cm}^{-1}$):

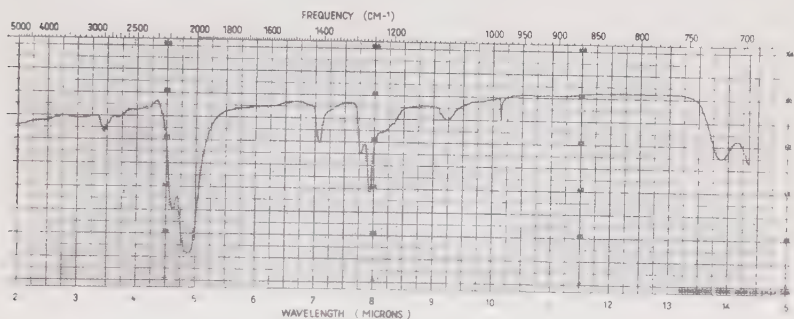


Abb.: 14

Infrarot-Spektrum des Bis-isothiocyanatomethyl-sulfids (XXI)

Im Gegensatz dazu enthält das Rhodanid XX bei $4,65\mu = 2150\text{ cm}^{-1}$ einen scharfen Zacken:

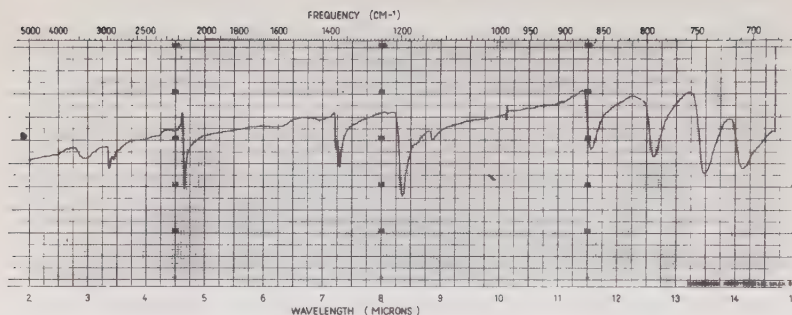
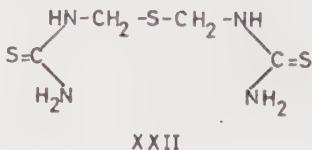
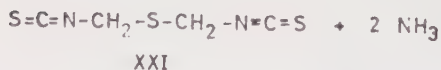
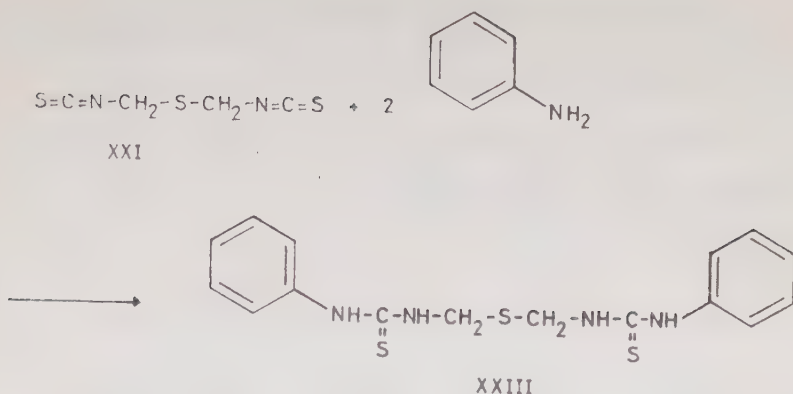


Abb.: 15

Infrarot-Spektrum des Bis-thiocyanato-methylsulfids (XX)

Die Darstellung des symmetrischen Dithiocarbamido-dimethylthioäthers (XXII) und des symmetrischen Diphenyl-dithiocarbamido-dimethyl-thioäthers (XXIII) bereitete wegen Polymerisationserscheinungen gewisse Schwierigkeiten, gelang aber unter den im praktischen Teil angegebenen Bedingungen.





id

Weiter versuchte ich, Bis- α -chloräthyl-thioäther (XXIV) mit Alkalirhodaniden umzusetzen, da bisher weder das entsprechende Senföl noch das Rhodanid bekannt sind. Den bis- α -halogenierten Thioäther wollte ich nach der Vorschrift von MANN und POPE¹⁹⁾ aus Dischwefeldichlorid und Trithioacetaldehyd gewinnen; doch traten bei der Darstellung des Trithioacetaldehyds in der von BAUMANN und FROMM²⁰⁾ beschriebenen Weise unerwartete Schwierigkeiten auf. Ich erhielt stets nur eine übelriechende Schmiere trotz wiederholter Versuche und peinlich genauer Beachtung der Vorschrift. Vielleicht erklärt sich diese Tatsache, daß diese Angaben, obwohl von mehreren Autoren bestätigt, von mir nicht reproduziert werden konnten, damit, daß heute durch größere Reinheit der Ausgangssubstanzen eventuell katalytisch wirkende Verunreinigungen fehlen.

19) F.G.MANN u. W.J.POPE, J.chem.Soc. (London) 123, 1172 (1923)

20) E.BAUMANN u. E.FROMM, Ber.dtsch.chem.Ges. 22, 2600 (1889)

Auf der Suche nach anderen Möglichkeiten stieß ich auf eine Arbeit von L.BRANDSMA und J.F.ARENS²¹⁾, welche unter Rühren Schwefelwasserstoff und die doppelte Menge Chlorwasserstoff in Paraldehyd bei -5°C eingeleitet haben. Nach dieser Vorschrift habe ich den Bis- α -chlor-äthyl-thioäther (XXIV) in guter Ausbeute herstellen können.

Bei der Umsetzung mit wasserfreiem Natriumrhodanid in siedendem Aceton erhielt ich nach dem Aufarbeiten in 51-prozentiger Ausbeute eine stechend riechende, farblose Flüssigkeit, die bei Ölpumpenvakuum und einer Temperatur von 95°C siedete. Diese Verbindung wurde durch das nachstehende Infrarot-Absorptionsspektrum einwandfrei als Senföl identifiziert:

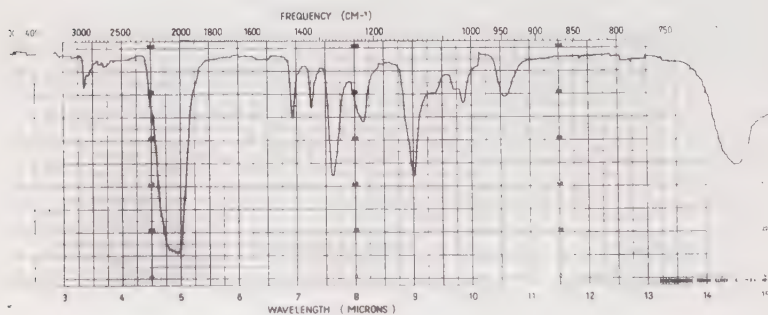
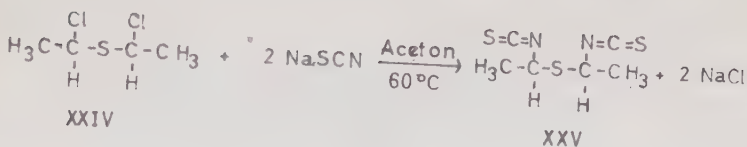


Abb.: 16

Infrarot-Spektrum des Bis- α -isothiocyanatoäthyl-thioäthers (XXV)

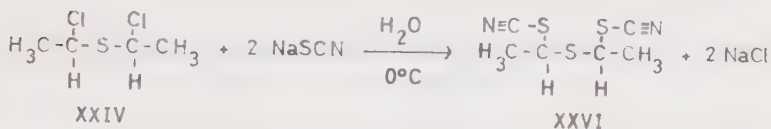
21) L.BRANDSMA, J.F.ARENS, Recueil.Trav.chim.Pays-Bas.
80, 237 (1960)

Die Umsetzung muß also nach folgender Gleichung verlaufen:



Versuche, durch Umsetzung mit Ammoniak, primärem oder sekundärem Amin zu Thioharnstoffderivaten zu kommen, scheiterten jedoch. Erhalten wurden lediglich zähe Schmierer, die unter gar keinen Umständen zur Kristallisation gebracht werden konnten. Vermutlich waren das Polymerisationsprodukte.

Ließ ich jedoch Bis- α -chloräthyl-thioäther (XXIV) mit Natriumrhodanid in wäßriger Lösung bei einer Temperatur von 0°C reagieren, so entstand der Bis- α -thiocyanatoäthyl-thioäther (XXVI), eine farblose, kristalline Substanz vom Schmelzpunkt 83°C , die nach Umkristallisieren aus Äther in guter Ausbeute erhalten wurde.



Der substituierte Thioäther XXVI wurde durch das nachstehende Infrarot-Spektrum eindeutig als Rhodanid identifiziert:

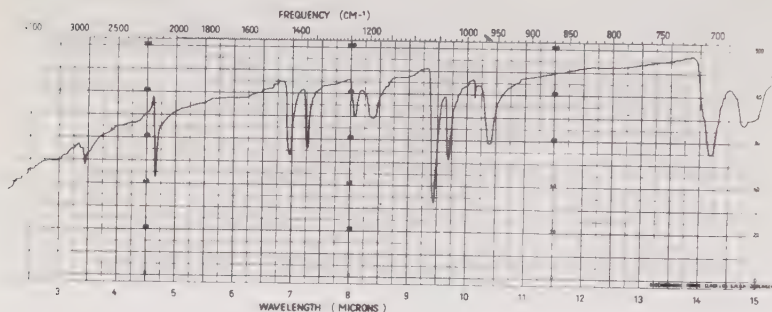


Abb.: 17

IR-Spektrum von Bis- α -thiocyanato-äthyl-sulfid (XXVI)

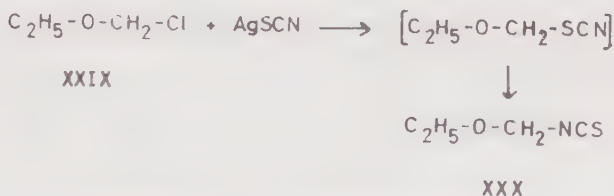
Auch die Darstellung von Bis- α -thiocyanato-äthyl-sulfon (XXVII) und Bis- α -thiocyanato-äthyl-sulfoxid (XXVIII) durch Oxydation des Thioäthers XXVI mittels Phthalmonopersäure bewies dessen Eigenschaft als Rhodanid. Versuche, das Thioäther-rhodanid XXVI aus höhersiedenden Lösungsmitteln umzukristallisieren, lieferten durch Isomerisierung das Senföl XXV.

Umsetzung von α -halogenierten Äthern mit anorganischem Rhodanid

Nachdem die Untersuchungen über das Verhalten der α -halogenierten Thioäther bei der Reaktion mit anorganischen Rhodaniden als abgeschlossen gelten konnten, sollten

noch entsprechende Umsetzungen mit analogen Sauerstoff-äthern durchgeführt werden. Bisher sind nur Darstellungen von Isothiocyanato-äthern beschrieben worden. Die entsprechenden Rhodanide sind dagegen noch unbekannt.

So setzte ich Chlormethyl-äthyl-äther (XXIX)²²⁾ mit einer Suspension von Silberrhodanid in Äther bei einer Temperatur von -5°C um, erhielt aber, wie das Infrarot-Spektrum zeigte, rhodanidfreies Senföl (XXX). Selbst die Untersuchung des Rohproduktes nach Entfernung der Silber-salze und Absaugen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer unter Wasserstrahlvakuum und bei einer Badtemperatur von nicht mehr als 20°C ließ keine Spur von Rhodanid erkennen. Hiermit stand fest, daß die Isomerisierung schon sofort nach der Reaktion stattgefunden hatte und nicht erst beim Aufarbeiten:



Bei der Darstellung der α -Thiocyanato-thioäther und der Bis- α -thiocyanato-thioäther hatte ich festgestellt, daß die zuletzt genannten sich als erheblich beständiger gegen eine Isomerisierung erwiesen haben. Das Bis-isothiocyanato-methyl-sulfid (XXI) war ja nur unter den extremen

22) L.SUMMERS, Chem. Reviews 55, 314 (1955)
H.BÖHME, H.BENTLER, Ber.dtsch.chem.Ges. 89, 1468 (1956)
Methoden der organischen Chemie, Bd. 5/3, 841 (1962)
G. Thieme Verlag, Stuttgart

Bedingungen der Salzschnmelze darstellbar. So schien eine begründete Aussicht auf die Darstellung des Bis-thiocyanatomethyl-äthers zu bestehen. Ich setzte also Bis-chlormethyläther (XXXI)²³⁾ mit Silberrhodanid, suspendiert in Äther bei einer Temperatur von -5°C um, erhielt aber, wie das Infrarot-Absorptionsspektrum zeigte, rhodanidfreies Senföl. Ich hatte auch in diesem Falle die Substanz nicht destilliert, sondern nach Entfernung der Silbersalze durch Filtration und Absaugen des Äthers im Rotationsverdampfer unter Vermeidung stärkerer Erwärmung gleich das Rohprodukt eingesetzt. Dadurch dürfte bewiesen sein, daß auch in diesem Falle die Isomerisierung während bzw. sofort nach der Reaktion stattgefunden haben mußte.

Versuch einer Wiederholung der Darstellung des in einer früheren Arbeit beschriebenen Acetoxymethylsenföles

Bei meinen Untersuchungen kam dem Infrarot-Absorptionsspektrum eine ganz zentrale Bedeutung zu. Durch die Aufnahme eines Spektrums ist sofort und eindeutig zu entscheiden, ob die fragliche Substanz ein Rhodanid, ein Senföl oder ein Gemisch beider darstellt. Nur, wenn ein Senföl einen ganz geringen Anteil an Rhodanid enthält, ist es denkbar, daß dieser verborgen bleibt, da die Absorption eines Rhodanides bei $4,67\ \mu = 2140\ \text{cm}^{-1}$ viel geringer als die eines Senföles an etwa der gleichen Stelle ist.

23) H.ZAHN, R.DIETRICH u. W.GERSTNER, Ber.dtsch.chem.Ges. 88, 1742 (1955)

Es erschien mir daher interessant, die von A.DICK²⁴⁾ im Jahre 1958 beschriebene Umlagerung von Acetoxymethyl-rhodanid (XXXVI) zum Acetoxymethyl-senföl (XXXIII) nachzuarbeiten. Die Möglichkeit der Aufnahme eines Infrarotspektrums wurde damals nicht ausgenutzt, und die Darstellung eines Derivates des fraglichen Senföles (XXXIII) war DICK damals nicht gelungen. Die einzigen von ihm beschriebenen Unterschiede zwischen dem Rhodanid XXXII und dem Senföl XXXIII liegen darin, daß die Siedepunkte bei Wasserstrahlvakuum um 4° C (88° C bzw. 92° C) und die Refraktionen bei 25° C um 0,0158 ($n_D^{25^\circ} 1,4740$ bzw. $n_D^{25^\circ} 1,4898$) voneinander abweichen. Allein auf Grund dieser Angaben war meines Erachtens nicht eindeutig zu entscheiden, ob reines Senföl oder eine Mischung von Rhodanid und Senföl vorlag. Bei der Umsetzung des Umlagerungsproduktes mit Aminen, schreibt A.DICK, sei deutlich eine Reaktion eingetreten. Das entstandene Produkt habe aber nur aus einer zähen Schmiere bestanden und nicht zur Kristallisation gebracht werden können. Ein Thioharnstoffderivat hat er also nicht isolieren können. Ähnlich negative Erfahrungen hatte ich ja mit dem Bis- α -isothiocyanato-äthyl-thioäther (XXV), einem eindeutigen Senföl, machen müssen.

Ich stellte mir also Chlormethylacetat (XXXIV) durch Chlorierung von Essigsäuremethylester in der Gasphase unter Einwirkung von Ultravioletttem Licht her²⁵⁾ - das von

-
- 24) Dissertation Marburg 1958
H.BÖHME, A.DICK, Arch.Pharmaz.Ber.dtsch.pharmaz.Ges.
66, 475 (1961)
- 25) Methoden der organischen Chemie, Bd. 5/3, 630 (1962)
G. Thieme Verlag, Stuttgart

L.HENRY²⁶⁾ beschriebene Verfahren führt zu stark unreinigten Produkten²⁷⁾ - und daraus das Thiocyanatomethyl-acetat (XXXII) durch Umsetzung des chlorierten Esters (XXXIV) mit einer wäßrigen Lösung von Natrium-rhodanid. Daß hierbei ein Rhodanid erhalten wurde und kein Senföl, zeigt das folgende Infrarot-Spektrum:

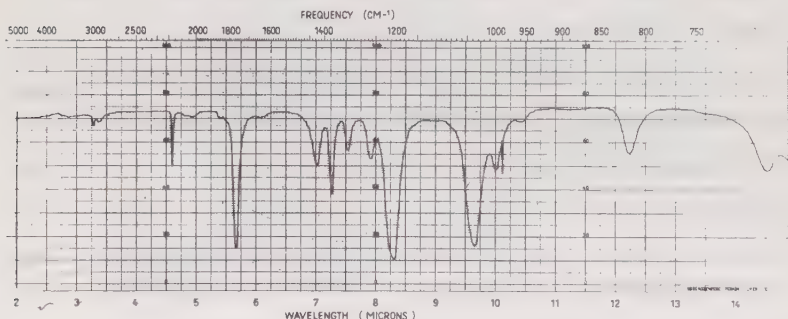


Abb.: 18

IR-Spektrum von Thiocyanatomethyl-acetat (XXXII)

Darin sind die Rhodanidbande bei $4,63\mu = 2160\text{ cm}^{-1}$, die Carboxylbande bei $5,70\mu = 1754\text{ cm}^{-1}$ und die Acetatbande bei $8,33\mu = 1200\text{ cm}^{-1}$ sehr gut zu erkennen.

Dieses Rhodanid erhitze ich zunächst, wie von DICK vorgeschrieben, unter dem Einfluß von trockenem Zinkchlorid in einem Ölbad auf $50 - 60^{\circ}\text{C}$, bis das Salz völlig gelöst war. Nach der Aufarbeitung nahm ich ein Infrarot-Spektrum auf. Dieses zeigte unverändert die scharfe Rhodanidbande

26) L.HENRY, Bull.Acad.roy.Med.Belgique, 1900, 48

M.DESCUDE, Bull.Soc.chim.France, (3), 27, 869

27) P.M.G.BAVIN, Canad.J.Chem. 42, Nr. 3, 7704 (1964)
Fortschrittsberichte Bayer, 25, Ref. 5283/65 (1965)
A.BRUYLANTS, MTITS, R.DAUBY, Bull.Soc.chim.belges
58, 312 (1949)

bei $4,63 \mu = 2160 \text{ cm}^{-1}$ und nicht eine Spur der breiten Senfölbände. Um doch noch zu einem positiven Ergebnis zu kommen, verlängerte ich die Zeit der Erhitzung auf zwei, dann auf vier und schließlich auf sechs Stunden. Der Erfolg blieb negativ, wie auf nachstehendem Spektrum zu erkennen ist:

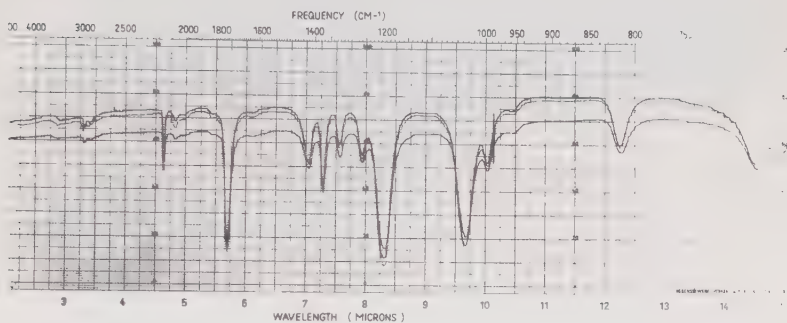


Abb.: 19

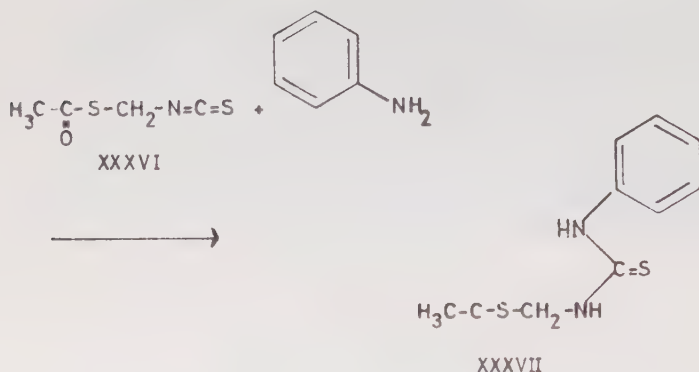
Thiocyanatomethyl-acetat nach versuchter Umlagerung

- 1) nach zwei Stunden (mittlere Linie)
- 2) nach vier Stunden (obere Linie)
- 3) nach sechs Stunden (untere Linie)

Dieses Spektrum unterscheidet sich in keiner Weise von dem des Thiocyanato-methyl-acetates (XXXII). Auch eine Erhöhung der Temperatur bis zur Zersetzung der Substanz brachte kein anderes Ergebnis. Es war auch nicht eine Spur von Senföl nachzuweisen. Damit dürfte sicher sein, daß DICK Acetoxymethyl-senföl (XXXIII) nicht in den Händen gehabt hat.

Vergleich der Stabilität von Acetoxy-methylrhodanid
(XXXII) und Acetomerkapto-methyl-rhodanid (XXXV)

Nun beschreibt DICK in der gleichen Arbeit die Darstellung von Acetomerkaptomethyl-rhodanid (XXXV) und von Acetomerkaptomethyl-senföl (XXXVI). Aus diesem Senföl konnte er durch Umsetzung mit Anilin N-Acetylmerkapto-methyl-N'-phenyl-thioharnstoff (XXXVII) darstellen:



Es erschien mir nun interessant, auch die Darstellung des Acetomercaptomethyl-rhodanides (XXXV) nachzuarbeiten und die Stabilität dieses Rhodanides mit der des Acetoxymethyl-rhodanides (XXXII) zu vergleichen. Das Rhodanid (XXXV) war nach dem angegebenen Verfahren gut darstellbar. Das Infrarot-Spektrum zeigt deutlich die Rhodanidbande bei $4,63 \mu = 2160 \text{ cm}^{-1}$:

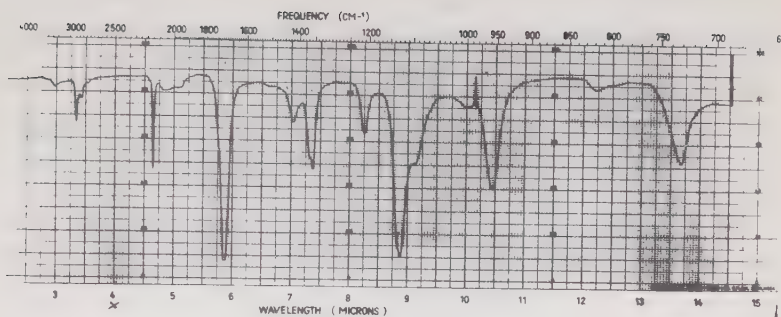


Abb.: 20

IR-Spektrum des Acetylmercaptomethyl-rhodanides (XXXV)

Die Umlagerung dieses Rhodanides zum entsprechenden Senföl ist mir ebenfalls nicht vollständig gelungen. Nach mehrstündigem Erhitzen der Substanz auf $150-160^{\circ}\text{C}$ ergab das Infrarot-Spektrum jedoch einen kleinen Ansatz der Senfölbände bei $4,55\mu - 5,00\mu = 2200-2000\text{ cm}^{-1}$. Durch Zusatz von Zinkchlorid zur Substanz konnte das Ergebnis noch verbessert werden. Setzte ich Acetylmerkapto-methylchlorid (XXXVIII) in der Natriumrhodanid - Kaliumrhodanid - Salzschnmelze um und destillierte ich das erhaltene Produkt unter Zusatz von Zinkchlorid bei Wasserstrahlvakuum, so wurde zwar ein recht großer Teil der Substanz zerstört; das erhaltene Produkt enthielt aber, wie aus dem Infrarot-Spektrum ersichtlich ist, durchaus einen gewissen Anteil an Senföl (XXXVI):

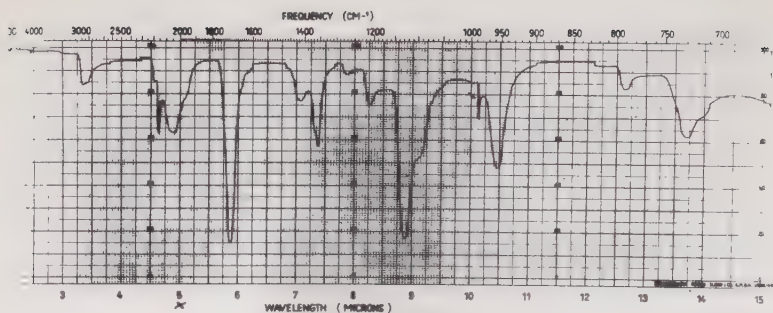


Abb.: 21

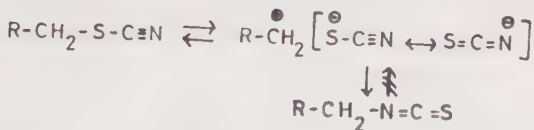
IR-Spektrum des Acetomerkaptomethylrhodanides (XXXV)
nach versuchter Umlagerung zum Senföl (XXXVI)

Dieses Ergebnis war insofern erstaunlich, als ich Acetomerkaptomethylrhodanid (XXXV) offenbar merklich leichter zum Senföl umlagern ließ als Acetoxymethylrhodanid (XXXII). Vergleicht man nämlich die entsprechenden Halogenverbindungen - Chlormethyl-acetat (XXXIV) und Chlormethyl-thioacetat (XXXVIII) - miteinander, so erweist sich nach DICK der Abkömmling der Thiosäure bei der Hydrolyse als beständiger als das Derivat der Sauerstoffsäure. Bisher ist immer beschrieben, daß Rhodanide, die aus beständigeren Chlorverbindungen dargestellt worden sind, auch beständiger gegen eine Umlagerung sind. Rhodanide, deren analoge Chlorverbindungen dagegen nicht so stabil sind, lassen sich leichter durch Isomerisierung in ein Senföl überführen.

Um mir hier Klarheit zu verschaffen, habe ich zunächst die Hydrolysen der beiden chlorierten Ester XXXIV und XXXVIII im Wasser-Dioxan-Gemisch erneut untersucht. Um bei der Titration des bei der Hydrolyse gebildeten Halogenwasserstoffs mit Tribenzylamin den Endpunkt besser erkennen zu können und individuelle Fehler auszuschalten, führte ich die Messungen am Potentiographen durch. Dabei konnte ich die von DICK gefundenen Werte im Prinzip bestätigen: Chlormethylthioacetat (XXXVIII) war gegen die Hydrolyse weit beständiger als Chlormethylacetat (XXXIV).

Um diese Versuchsergebnisse zu erklären, wäre zunächst zu überlegen, nach welchem Mechanismus die Isomerisierung von Rhodaniden und nach welchem Mechanismus die Hydrolyse von organischen Halogenverbindungen ablaufen könnte.

Es spricht vieles dafür, bei der Isomerisierung von Rhodaniden zu Senfölen eine Ionisierung der Thiocyanatogruppe anzunehmen:



Das ambivalente Rhodanidion könnte dann mit den Carboniumionen sowohl am Stickstoff als auch am Schwefel reagieren. Das dabei entstandene Senföl scheint so stabil zu sein, das es aus diesem Prozeß vollständig ausscheidet.

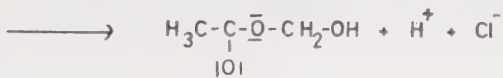
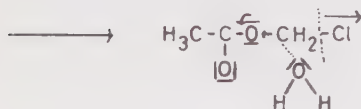
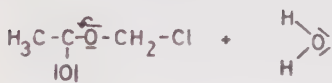
Die für die Umlagerung notwendige Ionisierung dürfte aber um so leichter vonstatten gehen, je mehr das entstehende Carboniumion durch Mesomerie stabilisiert ist, d. h. je besser sich die positive Ladung über das Molekül verteilen kann. Sind in der Molekel jedoch Gruppen vorhanden, die dieses behindern, so wird dadurch die Ausbildung der Carboniumionen erschwert, wodurch wiederum die Isomerisierung verzögert oder ganz verhindert wird.

Bei der Hydrolyse von organischen Halogenverbindungen liegen die Verhältnisse in sehr vielen Fällen analog: Erster Schritt ist die Ablösung eines Halogenanions und Ausbildung eines Carboniumions. An dieses Carboniumion könnte sich dann ein Hydroxylion anlagern oder es unterliegt einer anderen Umsetzung oder Zersetzung. Geschwindigkeitsbestimmender Schritt sollte in beiden Fällen die Ionisierung sein.



Beim Chlormethylacetat (XXIV) scheinen die Dinge sich allerdings anders zu verhalten. Durch den Elektronenzug der Carboxylgruppe entsteht am restlichen Molekül ein gewisser Elektronenunterschuß. Kommt die Verbindung mit Wasser in Berührung, so könnte sich dieses an geeigneten Stellen des Moleküls anlagern. Geschieht dieses am

chlorierten Kohlenstoffatom, so könnte das Chloridion verdrängt werden. Die Hydrolyse verliefte also nach dem S_N2 -Mechanismus. Je eindeutiger die nach dem S_N2 -Mechanismus verlaufende Reaktion bevorzugt wird, um so mehr wird die andere behindert. Die Isomerisierung von Rhodaniden zu Senfölen dürfte hingegen in den meisten Fällen nur über den S_N1 -Mechanismus laufen. Geht die Hydrolyse der Chlorverbindung also über den S_N1 -Mechanismus, so verhält sich deren Beständigkeit gegen hydrolytische Spaltung entsprechend der Stabilität des analogen Rhodanides. Anderenfalls liegen die Dinge jedoch genau umgekehrt, so daß eine gegen Hydrolyse unempfindlichere Chlorverbindung das unbeständigere Rhodanid liefert, eine leichter hydrolysierbare Chlorverbindung dagegen zum stabileren Rhodanid umgesetzt werden kann, wie es im Falle des Chlormethylthioacetates (XXXVIII) bzw. Acetomerkapto-methyl-rhodanides (XXXV) und des Chlormethylacetates (XXXIV) bzw. des Acetoxymethylrhodanides (XXXII) ist.



Dafür, daß beim Abkömmling der Essigsäure die Ausbildung des Carboniumions stärker behindert wird als bei dem Thioessigsäurederivat, sprechen auch Untersuchungen von SUNNER aus dem Jahre 1955²⁸⁾. Er berichtet, daß die Resonanzenergie der Essigsäure 19,2- 21 kcal/Mol, die Resonanzenergie der Thioessigsäure dagegen nur 3 - 5 kcal/Mol beträgt. Da diese Energien bei einer S_N1 -Reaktion erst überwunden werden müssen, ist diese im Falle des Thioacetats leichter möglich als beim Acetat. Analogieschlüsse zu dem Verhalten der Thioäther und Äther, bei denen die Verhältnisse anders liegen, sind somit nicht ohne weiteres möglich.

Ultraviolett-Absorptionsspektren einiger Rhodanide und Senföle

Um eventuell noch eine weitere Unterscheidungsmöglichkeit zur Hand zu haben, erschien es mir sinnvoll, die Absorption der α -Thiocyanato- und Isothiocyanatothioäther im ultravioletten Licht zu untersuchen²⁹⁾. Als Lösungsmittel diente in allen hier genannten Fällen gereinigtes Dioxan. Das von anderen Autoren gelegentlich benutzte Methanol erschien weniger brauchbar, da es sich mit den von mir untersuchten Substanzen umsetzte, was an einer Verschiebung der Maxima und Minima schon nach einigen Stunden zu erkennen war. Zunächst habe ich, um das Ver-

28) S.SUNNER, Acta chem. Scand. 9, 847 (1955)
Chemisches Zentralblatt 1956, 10895

29) S.C.WHOO u. T.C.CHU, J.Chin.chem.Soc. 5, 165 (1937)

halten der Thiocyanato- und der Isothiocyanatogruppe unbeeinflusst von anderen Teilen des Moleküls zu prüfen, die Ultraviolett-Absorptionsspektren von Methylrhodanid und Methylsenföf aufgenommen. Die Unterschiede waren, wie nachstehende Aufnahme zeigt, relativ gering:

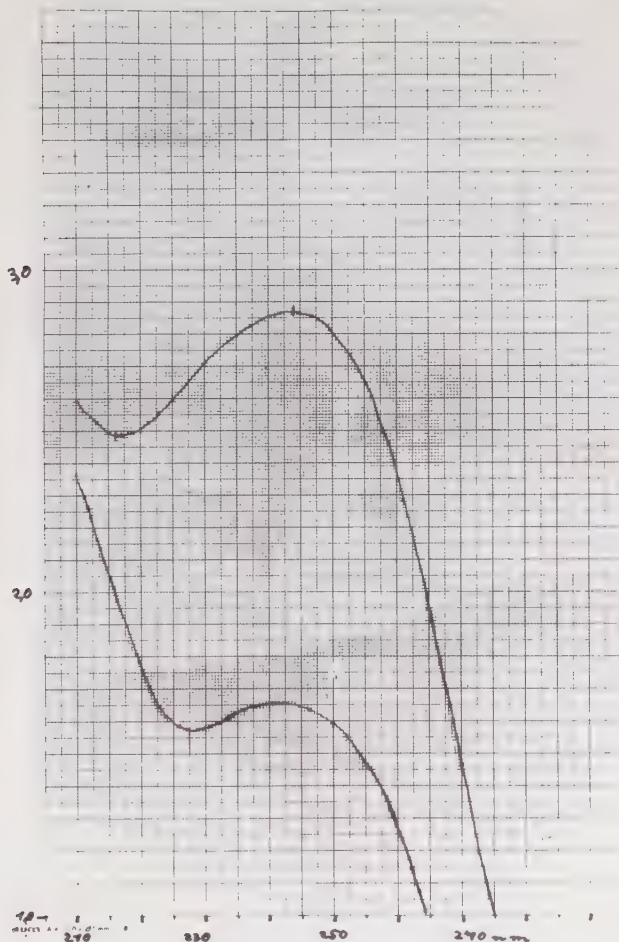


Abb.: 22

UV-Spektren von Methylrhodanid (XIV) und Methylsenföf (XV)

Bei den beiden Thioäthern Äthylmerkaptomethylrhodanid (XIII) und Äthylmerkapto-methylsenfööl (II) waren die Unterschiede ebenfalls nicht sehr groß:

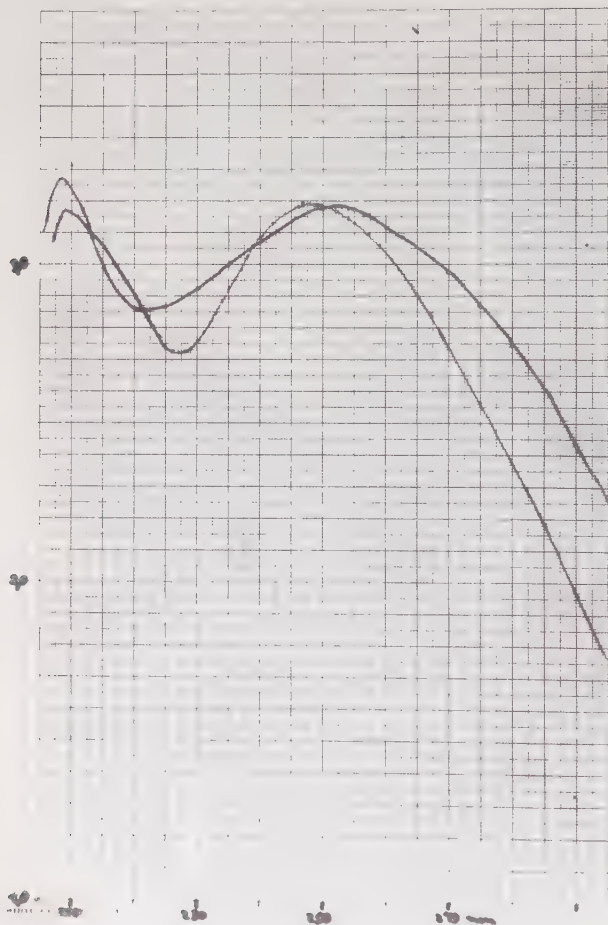


Abb.: 23

UV-Spektren von Äthylmerkapto-methylrhodanid (XIII) und
Äthylmerkaptomethyl-senfööl (II)

Etwas günstiger lagen die Verhältnisse bei den beiden disubstituierten Thioäthern Bis-thiocyanatomethyl-sulfid (XX) und Bis-isothiocyanatomethyl-sulfid (XXI):

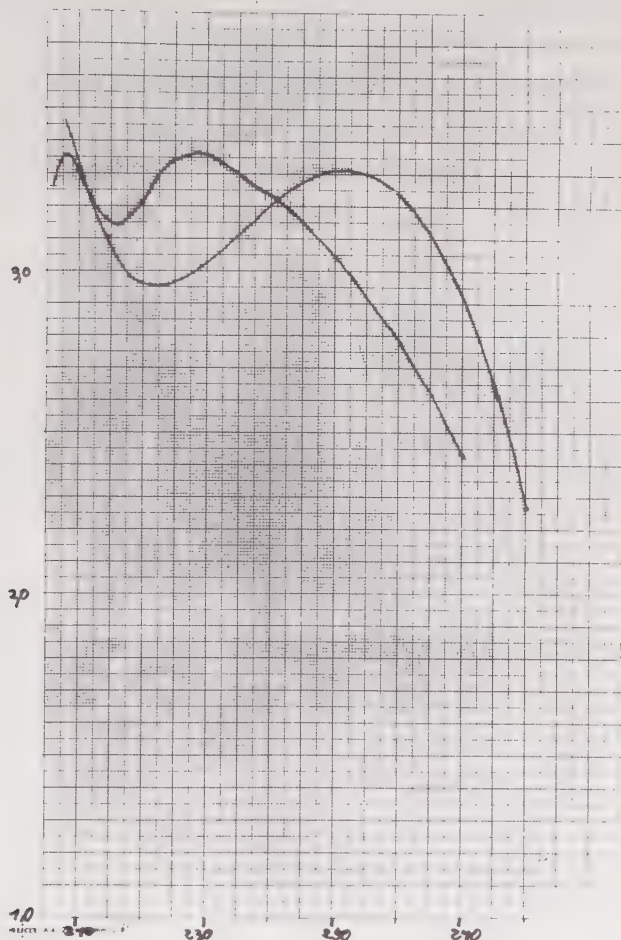


Abb.: 24

UV-Spektren von Bis-thiocyanatomethyl-sulfid (XX) und
Bis-isothiocyanatomethyl-sulfid (XXI)

Zur Unterscheidung von Rhodaniden und Senfölen kann die Ultraviolett-Spektroskopie also nicht entscheidend beitragen. Abgesehen davon, daß bei allen untersuchten Senfölen die Abstände zwischen den benachbarten Maxima und Minima größer waren als bei den entsprechenden Rhodaniden, vermochte ich keinen charakteristischen Unterschied zu erkennen. Oberhalb von 255 nm fiel die Absorption bei allen Substanzen ständig ab, ohne daß noch ein Maximum oder Minimum gefunden werden konnte.

Umsetzungen von Dichlormethyl-methyl-äther und Dichlor-methyl-methyl-thioäther mit Silberrhodanid

Nachdem die Umsetzungen verschiedener α -halogenierter Thioäther und Äther, die an den substituierten Kohlenstoffatomen jeweils ein Chloratom trugen, mit anorganischen Rhodaniden und die Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen untersucht waren, interessierte mich auch das Verhalten unsymmetrisch α -dihalogenierter Äther und Thioäther. Ich setzte also den nach Vorschrift von RIECHE, GROSS und HÖFT³⁰⁾ gut zugänglichen Dichlormethyl-methyl-äther (IXL) zunächst mit Kaliumrhodanid in Aceton um. Dabei ging ich so vor, daß ich in einem 250 ml Dreihalskolben zu dem in 150 ml Aceton gelösten Kaliumrhodanid unter Rühren den Dichlormethyl-methyl-äther gab, wobei sofort eine exotherme Reaktion einsetzte. Der Kolbeninhalt erhitzte sich auf

30) A. RIECHE, H. GROSS u. E. HÖFT, Ber. dtsch. chem. Ges. 93, 88 (1960)

50-60° C, färbte sich zunächst gelb, dann braun und trübte sich stark. Nach Abtrennung der ungelösten Bestandteile durch Filtration und Absaugen des Acetones im Rotationsverdampfer unter Wasserstrahlvakuum erhielt ich ein braungelb gefärbtes Öl von durchdringendem, scharfem Geruch. Ohne erkennbaren äußeren Anlaß ereigneten sich plötzlich in dem ruhig stehenden Kolben kurz nacheinander mehrere Explosionen, wobei sich der Inhalt erhitzte und fest wurde. Er ließ sich leicht herauskratzen und pulvern. Versuche, die erhaltene braune Substanz aufzuarbeiten, blieben ohne Erfolg. Sie löste sich - offenbar unter Zersetzung - in polaren Lösungsmitteln, aus denen sie nicht unverändert wieder ausgefällt werden konnte.

Bei den folgenden Versuchen erwies sich die Umsetzung des $\alpha\alpha$ -Dichlormethyl-methyl-äthers (IXL) in absolutem Äther mit Silberrhodanid als besonders günstig. Wurde in sauerstofffreier Atmosphäre und unter vollständigem Feuchtigkeitsausschluß bei einer Temperatur von 0° C gearbeitet, so enthielt das Reaktionsprodukt relativ wenig Polymerisat. Es erwies sich aber als unmöglich, die erhaltene Substanz in reiner Form zu gewinnen. Selbst ein Destillationsversuch in der Kurzweg-Destillationsapparatur bei einer Badtemperatur von 25-30° C unter Ölpumpenvakuum und Beschickung des Kühlers mit Methanol von -25°C führte zur Zersetzung der Substanz. Auch die Aufnahme eines Infrarot-Spektrums der Rohsubstanz, um zu entscheiden, ob ein Rhodanid oder ein Senföl vorlag, scheiterte an der Empfind-

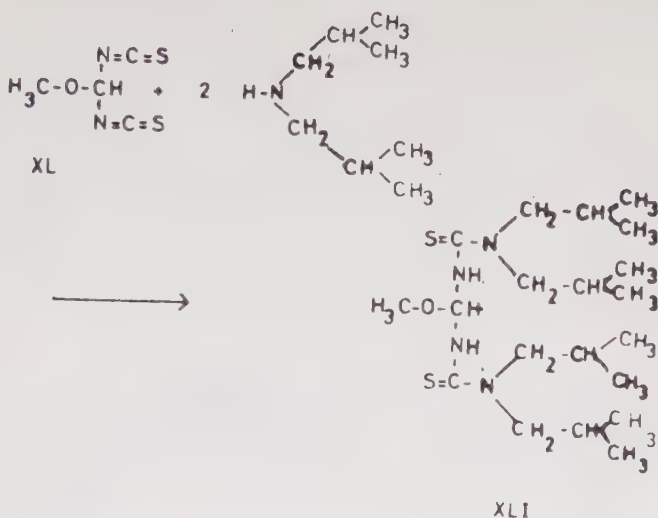
lichkeit der vorliegenden Verbindung. Reaktionen mit Ammoniak und Anilin führten zu nicht definierbaren, offenbar polymerisierten Substanzen.

Erfolgreicher war ich erst, als ich Diisobutylamin in ätherischer Lösung einsetzte. Durch die sehr heftig einsetzende exotherme Reaktion erhitzte sich der Äther bis zum kräftigen Sieden. Wurden die Lösungen beider Reaktionspartner zunächst auf eine Temperatur von 0°C gebracht und kühlte ich das Reaktionsgefäß in einer Eiskochsalzmischung von -5°C , so verlief die Umsetzung wesentlich langsamer unter Abscheidung einer mehr oder weniger gefärbten Substanz, die eine mittels Lupe erkennbare kristalline Struktur aufwies. Durch die Isolierung dieses Derivates wurde die Senfölstuktur der aus der Umsetzung des Dichlormethyl-methyl-äthers (IXL) mit Silber-rhodanid in Äther erhaltenen Verbindung XL eindeutig bewiesen. Die Reaktion muß also in folgender Weise verlaufen sein:



Senföle, die zwei Isothiocyanato-Gruppen an einem Kohlenstoffatom tragen, sind bisher nicht bekannt. Der neu dargestellte Diisothiocyanatomethyl-methyl-äther wurde,

wie schon erwähnt, mit Diisobutylamin zum entsprechenden Thioharnstoffderivat, 2,4-Diaza-1,5-bis-diisobutylamino-3-oxamethyl-penta-1,5-dithion (XLI) umgesetzt:



Der auf diese Weise hergestellte Thioharnstoffabkömmling stellt eine farblose, kristalline Substanz dar, die sich in polaren Lösungsmitteln gut löst.

Die Reaktion des nach TRUCE, BIRUM und McBEE³¹⁾ dargestellten Dichlormethyl-methyl-thioäthers (XLII) mit Silberrhodanid wurde ähnlich wie beim entsprechenden Sauerstoffäther beschrieben durchgeführt:

31) W.E. TRUCE, G.H. BIRUM u. E.T. McBEE, J. Amer. chem. Soc. 74, 3594 (1952)



Die Reindarstellung des in ätherischer Lösung gewonnenen Senföles XLIII gelang ebenfalls nicht. Allerdings war es mir hier im Gegensatz zum Sauerstoffäther möglich, das Lösungsmittel abzusaugen, ohne daß die Substanz sofort polymerisierte, und ein Infrarotspektrum aufzunehmen:

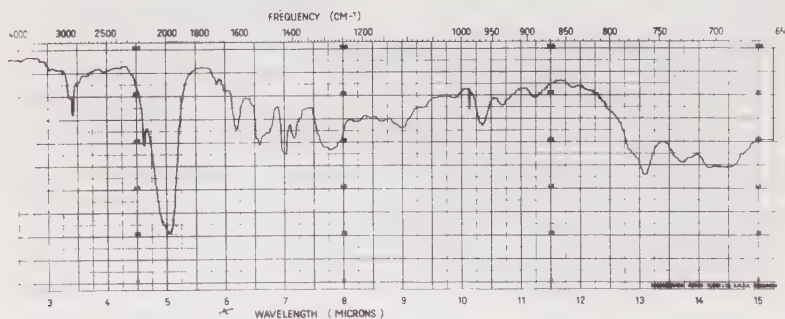


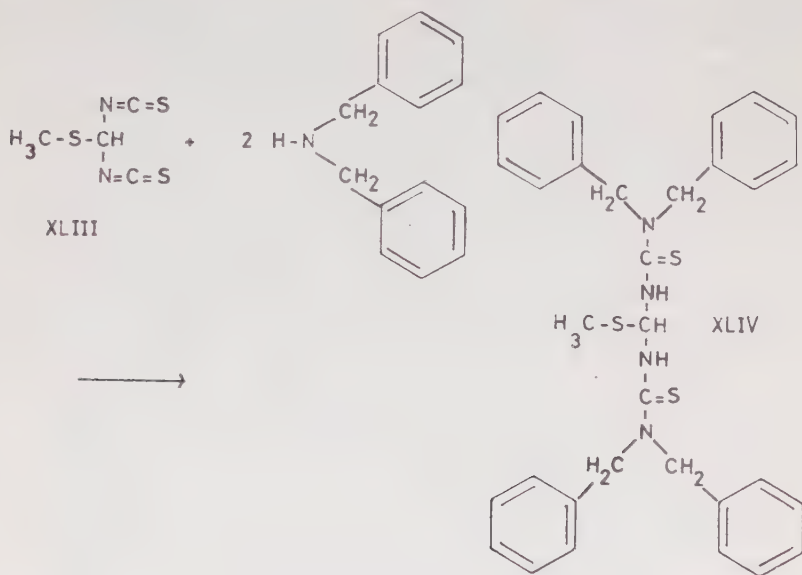
Abb.: 25

IR-Spektrum von Diisothiocyanatomethyl-methyl-sulfid (XLIII)

Der seitlich an der breiten Senfölbände ($4,5 - 5,3 \mu = 2200 - 1900 \text{ cm}^{-1}$) liegende scharfe Zacken bei $4,6 \mu = 2160 \text{ cm}^{-1}$ könnte auf die Anwesenheit einer gewissen Menge an Rhodanid hinweisen. Daß die Entfernung des Lösungs-

mittels nicht ganz ohne Folgen auf die Substanz geblieben ist, zeigte sich, als beim erneuten Zusammengeben mit Äther nur eine getrübbte Lösung erhalten wurde.

Der Nachweis dieses Senföles gelang durch Umsetzung mit Dibenzylamin zu 2,4-Diaza-1,5-bis-dibenzylamino-3-thiamethyl-penta-1,5-dithion (XLIV):



Dieser Thioharnstoff besteht aus farblosen Kristallnadeln, die bei 155°C schmelzen.

Zusammenfassung

Im Zuge dieser Arbeit wurden einige α -halogenierte Äther und Thioäther mit anorganischen Rhodaniden umgesetzt sowie die Reaktionen zweier an der Alkoholkomponente α -halogener Ester nachgearbeitet. Dabei wurden aus den α -halogenierten Äthern nur Senföle, aus den einfach α -halogenierten Thioäthern sehr unbeständige Rhodanide, aus den α -dihalogenierten Thioäthern dagegen stabile Rhodanide erhalten. Auch das von A. DICK dargestellte Thiocyanato-methyl-acetat und Thiocyanato-methyl-thioacetat erwiesen sich als außerordentlich stabil. Es war nicht erwartet, daß der Abkömmling der Thiosäure deutlich leichter isomerisierte als das Derivat der Essigsäure. Für dieses von den Eigenschaften der entsprechend substituierten Äther und Thioäther abweichende Verhalten konnte eine Erklärung gefunden werden, die sich sinngemäß auch auf die Verhältnisse der anderen von mir dargestellten Rhodanide anwenden läßt.

Die Thiocyanatomethyl-sulfone waren erwartungsgemäß außerordentlich stabil. Die Umsetzungen des Dichlormethyl-methyläthers und des Dichlormethyl-thioäthers führten offenbar in der Hauptsache zu Senfölen.

Bei all diesen Umsetzungen von Halogenverbindungen mit anorganischen Rhodaniden dürften in allen Fällen zunächst Rhodanide entstanden sein, die mehr oder weniger

leicht zu den entsprechenden Senfölen isomerisierten, in einigen Fällen so schnell, daß die intermediär gebildeten Rhodanide nicht zu fassen waren.

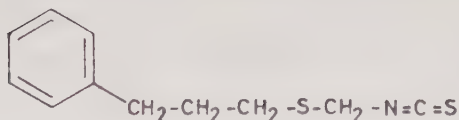
Bei diesen Umlagerungen dürfte der Einfluß der übrigen am Molekül vorhandenen Substituenten eine hervorragende Rolle spielen. Auch die Reaktionstemperatur und die Anwesenheit eventuell katalytisch wirkender Substanzen sind dabei von Einfluß, wogegen die Natur des Lösungsmittels weniger Bedeutung zu haben scheint.

Die neu dargestellten Senföle mit jeweils zwei Thiocyanatogruppen im Molekül zeigten bei der Umsetzung mit Aminen Neigung zur Polymerisation. Am empfindlichsten waren die beiden Senföle XL und XLIII, die beide Thiocyanatogruppen an einem Kohlenstoffatom tragen. Es gelang Derivate dieser Verbindungen zu gewinnen, die ihre Existenz eindeutig beweisen.

Die Unterscheidung zwischen Rhodaniden und Senfölen war in fast allen Fällen am besten möglich durch die Aufnahme von Infrarotspektren, da dieses Verfahren auch bei Vorliegen ungereinigter Rohprodukte gangbar ist. Die Darstellung von Derivaten ist nur bei positiv verlaufender Reaktion ein zuverlässiger Nachweis.

Praktischer Teil

γ -Phenyl-propyl-merkapto-methyl-senföl (X)



In einem 250 ml Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Calciumchloridrohr und Tropftrichter mit Druckausgleich werden 10,0 g getrocknetes Kaliumrhodanid (0,103 Mol) in 100 ml wasserfreiem Aceton gelöst. In die auf dem Wasserbad erhitzte, siedende Lösung werden unter ständigem Rühren 20,0 g Chlormethyl- γ -phenylpropylsulfid (0,1 Mol) während einer Zeit von 10 Minuten gegeben. Danach wird unter ständigem Rühren noch weitere 50 Minuten am Sieden gehalten. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung mit Wasserstrahl-Vakuum durch ein G 4 Glassinterfilter gesaugt und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Den Rückstand, eine blaßgelb gefärbte, ölige Flüssigkeit nimmt man in etwa 50 ml Äther auf und filtriert noch einmal durch ein G 4 Glassinterfilter. Das nach Absaugen des Äthers erhaltene Öl wird in einer Kurzweg-Destillationsapparatur bei einer Badtemperatur von 110° C und einem Druck von 0,0015 Torr destilliert, wobei eine fast geruchfreie, farblose, ölige Flüssigkeit gewonnen wird.

$$n_D^{20} = 1,6003$$

Ausbeute: 17,0 g = 76 % der Theorie

4,845 mg Subst.: 10,293 mg CO₂ 2,465 mg H₂O

2,996 mg Subst.: 0,177 ml N₂ 727,5 Torr 24,6° C

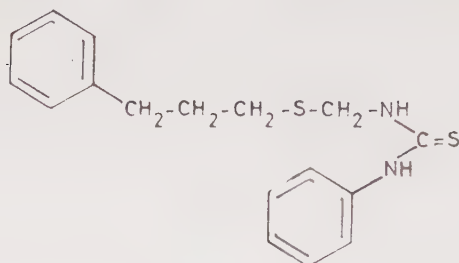
17,45 mg Subst.: 15,50 0,02 ml Ba(ClO₄)₂

ber.: C = 59,15% H = 5,87% N = 6,27% S = 28,71%

gef.: C = 57,98% H = 5,69% N = 6,49% S = 28,48%

C₁₁H₁₃NS₂ (223,37)

N-Methyl-merkpto- η -phenyl-propyl-N'-phenyl-thioharnstoff (XI)



In einem 30 ml Erlenmeyerkolben werden 2,25 g η -Phenyl-propyl-merkpto-methyl-senföl (0,01 Mol) und 0,95 g frisch destilliertes Anilin (0,01 Mol) zusammengegeben und auf dem Wasserbad eine halbe Stunde lang erhitzt. Anschließend läßt man auf Raumtemperatur abkühlen. Nach mehreren Stunden kristallisiert allmählich N-Methyl-merkpto- η -phenyl-propyl-N'-phenyl-thioharnstoff als fast

farblose Substanz aus, die aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert werden kann.

Schmp.: 69°C

Ausbeute: 3,0 g = 95% der Theorie

2,596 mg Subst.: 6,090 mg CO_2 1,497 mg H_2O

4,243 mg Subst.: 0,337 ml N_2 735,5 Torr $27,2^{\circ}\text{C}$

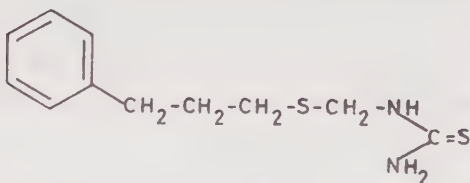
20,13 mg Subst.: 7,31 ml 0,01 n $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$

ber.: C = 64,50% H = 6,37% N = 8,88% S = 20,33%

gef.: C = 64,02% H = 6,45% N = 8,74% S = 20,13%

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{S}_2$ (316,5)

N-Methyl-merkapt-o- γ -phenyl-propyl-thioharnstoff (XII)



In einem 50 ml Erlenmeyerkolben werden 4,5 g γ -Phenyl-propyl-merkapt-o-methyl-senföl (0,02 Mol) auf dem Wasserbad auf etwa 60°C erhitzt. In das heiße Senföl leitet man gasförmigen Ammoniak ein. Nach kurzer Zeit fällt eine farblose, kristalline Substanz aus. Sobald der gesamte Kolbeninhalt fest geworden ist, wird die Reaktion unterbrochen und das Produkt mit Äther extrahiert. Der ätherische Auszug wird auf dem Wasserbad eingedampft, und das

zurückbleibende Senföl wieder auf 60° C erhitzt. Anschließend wird nochmals Ammoniak eingeleitet bis zum Festwerden der Substanz. Dieses Verfahren wird so lange wiederholt (etwa zweimal), bis das gesamte Senföl umgesetzt ist. Der auf diese Weise erhaltene farblos kristalline N-Methyl-merkapto- γ -phenyl-propyl-thioharnstoff wird aus Benzol umkristallisiert. Die Ausbeute (4,7 g) ist praktisch quantitativ.

Schmp.: 99° C

Ausbeute: 4,7 g = 97% der Theorie

3,970 mg Subst.: 7,967 mg CO₂ 2,411 mg H₂O

3,090 mg Subst.: 0,317 ml N₂ 739,5 Torr 26,3° C

13,94 mg Subst.: 11,46 ml 0,01 n Ba(ClO₄)₂

Ber.: C = 54,95% H = 6,71% N = 11,65% S = 26,68%

Gef.: C = 54,76% H = 6,80% N = 11,38% S = 26,35%

C₁₁H₁₆N₂S₂ (240,4)

Thiocyanatomethyl-äthylthioäther (XIII)



In einem 500 ml Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Calciumchloridrohr und Tropftrichter werden 41,5 g

Silberrhodanid (0,25 Mol) in 250 ml Äther suspendiert. Nachdem diese Suspension durch ein Kältebad mit Kühl-
aggregat und Thermostaten auf eine Temperatur von -5°C
gebracht worden ist, werden durch den Tropftrichter
22,1 g Chlormethyläthylthioäther (0,2 Mol) unter starkem
Rühren hinzugegeben. Während der 72 Stunden langen Reak-
tionszeit wird ständig gerührt und, um eine Zersetzung
der Silbersalze hintanzuhalten, auf weitgehenden Licht-
ausschluß geachtet. Die ungelösten Bestandteile der
Suspension werden nach Beendigung der Reaktion durch
Filtration abgetrennt. Das nun klare, etwas gelblich
gefärbte Filtrat wird im Rotationsverdampfer unter Wasser-
strahlvakuum eingeengt, bis der gesamte Äther entfernt
ist. Das hierbei benutzte Wasserbad sollte eine Temperatur
von 30°C nicht übersteigen, damit eine Umlagerung zum
Senfö1 nach Möglichkeit vermieden wird. Das auf diese
Weise erhaltene Rohprodukt wird zweimal an einer Kurzweg-
Destillationsapparatur destilliert. Auch hier sollte die
Badtemperatur 30°C nicht übersteigen. Zur Erhöhung der
Ausbeute ist der Kühler auf einer Temperatur von -25°C
bis -30°C zu halten. Das so hergestellte Rhodanid ent-
hält stets geringe Mengen des entsprechenden Senföles.
 $n_D^{20} = 1,5441$

Ausbeute: 18,9 g = 71% der Theorie

3,602 mg Subst.: 4,749 mg CO_2 1,650 mg H_2O

4,356 mg Subst.: 0,415 ml N_2 738,5 Torr $27,0^{\circ}\text{C}$

41,4 mg Subst.: 144,3 mg BaSO_4

ber.: C = 36,06% H = 5,30% N = 10,51% S = 48,13%

gef.: C = 35,98% H = 5,13% N = 10,53% S = 47,88%

$C_4H_7S_2N$ (133,24)

Thiocyanatodimethylthioäther (XVI)



In einem 500 ml Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Calciumchloridrohr und Tropftrichter werden 41,5 g Silberrhodanid in 250 ml Äther suspendiert. Nachdem diese Suspension durch ein Kältebad mit Kühlaggregat und Thermostaten auf eine Temperatur von $-5^{\circ}C$ gebracht worden ist, werden durch den Tropftrichter 19,3 g Chlordimethylthioäther unter starkem Rühren hinzugegeben. Während der 72 Stunden langen Reaktionszeit wird ständig gerührt und möglichst auf Lichtausschluß geachtet, um eine Zersetzung der Silbersalze hintanzuhalten. Diese werden nach Beendigung der Reaktion durch Filtration abgetrennt. Das nun klare, etwas gelblich gefärbte Filtrat wird im Rotationsverdampfer unter Wasserstrahlvakuum eingeengt, bis der gesamte Äther entfernt ist. Das hierbei benutzte Wasserbad sollte eine Temperatur von $30^{\circ}C$ nicht übersteigen, damit eine Umlagerung zum Senföl nach Möglichkeit ver-

mieden wird. Das auf diese Weise erhaltene Rohprodukt wird zweimal an einer Kurzweg-Destillationsapparatur destilliert. Auch hier sollte die Badtemperatur 30°C nicht übersteigen. Zur Erhöhung der Ausbeute ist der Kühler auf einer Temperatur von -25°C bis -30°C zu halten. Das so hergestellte Rhodanid enthält stets geringe Mengen des entsprechenden Senföles.

$$n_D^{20^{\circ}} = 1,5618$$

Ausbeute: 16,4 g = 69% der Theorie

3,852 mg Subst.: 4,213 mg CO_2 1,441 mg H_2O

1,253 mg Subst.: 0,133 ml N_2 724,5 Torr $29,0^{\circ}\text{C}$

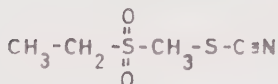
30,5 mg Subst.: 119,1 mg BaSO_4

ber.: C = 30,22% H = 4,23% N = 11,74% S = 53,79%

gef.: C = 29,85% H = 4,19% N = 11,70% S = 53,60%

$\text{C}_3\text{H}_5\text{NS}_2$ (119,21)

Thiocyanatomethyl-äthylsulfon (XVII)



In einem 2000 ml Rundkolben werden 17,1 g Thiocyanatomethyl-äthylthioäther (0,128 Mol) in 100 ml Äther gelöst und auf eine Temperatur von -15°C gebracht.

Gleichzeitig werden 1200 ml ätherische Phthalmonopersäurelösung, in welcher 50,63 g Persäure (0,278 Mol) enthalten sind, ebenfalls auf -15° C abgekühlt und zu der Lösung des Thiocyanatomethyl-äthylthioäthers gegeben. Anschließend wird der Kolben mit einem Calciumchloridrohr verschlossen und eine Woche bei Raumtemperatur stehen gelassen. Der zum Schluß nur noch sehr geringe Persäuregehalt verringert sich nach Beendigung der Oxydation nicht stärker als eine entsprechende Monoperphthalsäure-Vergleichslösung von gleicher Temperatur. Zusammen mit den während der Reaktion ausgefallenen Kristallen wird der beim Absaugen des Äthers erhaltene ebenfalls kristalline Niederschlag mehrmals mit heißem Chloroform extrahiert, bis der Auszug nur noch sehr wenig gelöste Bestandteile enthält, die sich sofort und vollständig in kalter verdünnter Natriumbikarbonatlösung auflösen. Anschließend werden die vereinigten Auszüge am Rotationsverdampfer unter Wasserstrahlvakuum eingedampft. Der Rückstand wird nunmehr mit kaltem Chloroform ausgezogen. Das geschieht zweckmäßigerweise in einer Soxhlet-Apparatur ohne Kühler. Das Lösungsmittel wird aus einem Scheidetrichter direkt in die Soxhlet-Hülse getropft. Die Extraktion wird so lange durchgeführt, bis nichts mehr gelöst wird. Nach Absaugen des Chloroforms im Rotationsverdampfer wird die Substanz aus Essigester umkristallisiert und anschließend bei Ölpumpenvakuum sublimiert. Man erhält dann farblose Kristallnadeln, die sehr empfindlich gegen Alkali sind.

Schon durch eine wäßrige Natriumbikarbonatlösung wird sie allmählich unter Blausäureabgabe zersetzt. Sie löst sich dagegen in konzentrierter Schwefelsäure, aus der sie durch Zugabe von Wasser, wobei gekühlt werden muß, unverändert wieder ausfällt.

Schmp.: 98°C

Ausbeute: 13,4 g = 63% der Theorie

4,428 mg Subst.: 4,763 mg CO_2 1,716 mg H_2O

4,139 mg Subst.: 0,309 ml N_2 735 Torr $26,4^{\circ}\text{C}$

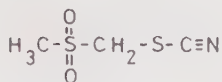
40,6 mg Subst.: 112,3 mg BaSO_4

ber.: C = 29,08% H = 4,27% N = 8,48% S = 38,81%

gef.: C = 29,35% H = 4,34% N = 8,23% S = 37,99%

$\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}_2$ (165,24)

Thiocyanato-dimethylsulfon (XVIII)



In einem 1000 ml Rundkolben werden 7,5 g Thiocyanato-dimethylthioäther (0,063 Mol) in 50 ml Äther gelöst und auf eine Temperatur von -15°C gebracht. Gleichzeitig werden 650 ml ätherische Phthalmonopersäurelösung, in welcher 25,86 g Persäure (0,142 Mol) enthalten sind, auf ebenfalls -15°C abgekühlt und zu der Lösung des Thio=

cyanato-dimethylthioäthers gegeben. Anschließend wird der Kolben mit einem Calciumchloridrohr verschlossen und eine Woche bei Raumtemperatur stehen gelassen. Der zum Schluß nur noch sehr geringe Persäuregehalt verringert sich nach Beendigung der Oxydation nicht stärker als eine entsprechende Monoperphthalsäure-Vergleichslösung von entsprechender Temperatur. Zusammen mit den während der Reaktion ausgefallenen Kristallen wird der beim Absaugen des Äthers erhaltene ebenfalls kristalline Niederschlag mehrmals mit heißem Chloroform extrahiert, bis der Auszug nur noch sehr wenig gelöste Bestandteile enthält, die sich sofort und vollständig in kalter verdünnter Natriumbikarbonatlösung auflösen. Anschließend werden die vereinigten Auszüge am Rotationsverdampfer unter Wasserstrahlvakuum eingedampft. Der Rückstand wird nunmehr mit kaltem Chloroform ausgezogen. Das geschieht zweckmäßigerweise in einer Soxhlet-Apparatur ohne Kühler. Das Lösungsmittel wird aus einem Scheidetrichter direkt in die Soxhlet-Hülse getropft. Die Extraktion wird so lange durchgeführt, bis nichts mehr gelöst wird. Nach Absaugen des Chloroformes im Rotationsverdampfer wird die Substanz aus Methanol umkristallisiert und anschließend bei Ölpumpenvakuum und 80°C sublimiert. Man erhält dann feine, farblose Kristallnadeln, die sehr empfindlich gegen Alkali sind. Schon durch eine wäßrige Natriumbikarbonatlösung wird sie allmählich unter Blausäureabgabe zersetzt. Sie löst sich dagegen in konzentrierter Schwefelsäure. Verdünnt man unter Kühlung mit Wasser, so fällt sie unverändert wieder aus.

Schmp.: 163° C (Block)

Ausbeute: 56,0 g = 58,9% der Theorie

4,307 mg Subst.: 3,783 mg CO₂ 1,295 mg H₂O

3,775 mg Subst.: 0,336 ml N₂ 727 Torr 27,8° C

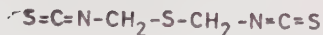
16,15 mg Subst.: 21,41 ml 0,01 n Ba(ClO₄)₂

ber.: C = 23,78% H = 3,33% N = 9,26% S = 42,41%

gef.: C = 23,97% H = 3,37% N = 9,66% S = 42,50%

C₃H₅NO₂S₂ (151,21)

α,α'-Diisothiocyanato-dimethylthioäther (XXI)



In einem 100 ml Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer, Tropftrichter mit Druckausgleich, Anschützaufsatz und Calciumchloridrohr werden nach Verdrängen des Luftsauerstoffes durch Stickstoff, der zuvor über Schwefelsäure getrocknet wird, 68,0 g Kaliumrhodanid (0,7 Mol) und 24,4 g Natriumrhodanid (0,3 Mol) zum größeren Teil bei 124° C auf dem Glycerinbad geschmolzen. Die Salze müssen zuvor 24 Stunden bei 130° C getrocknet, fein gepulvert und innig miteinander vermischt werden. In diese Salzschmelze werden 10,0 g α,α'-Dichlordimethylthioäther

(0,76 Mol) durch den Tropftrichter unter kräftigem Rühren hinzugegeben, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht über 160°C ansteigen soll. Notfalls kann zum Abfangen der Reaktionswärme noch eine kleine Menge des Salzgemisches oben angegebener Zusammensetzung hinzugefügt werden. Der Kolbeninhalt färbt sich zunächst gelb und anschließend dunkelbraun. Nach einer Reaktionszeit von etwa 5 Minuten wird das Glycerinbad entfernt. Nach Abkühlen des Kolbeninhaltes auf Raumtemperatur wird abwechselnd mit Benzol und Eiswasser extrahiert, bis außer einigen verkohlten Rückständen alles gelöst ist. Die wässrige Lösung wird zweimal im Scheidetrichter mit Benzol ausgeschüttelt. Anschließend werden die vereinigten Benzolauszüge über Calciumchlorid getrocknet und filtriert. Nach dem Absaugen des Benzols bleibt eine dunkelbraun bis schwarz gefärbte, übelriechende Flüssigkeit zurück. Diese wird durch zweimalige Destillation über eine Kurzweg-Destillationsapparatur bei $70-80^{\circ}\text{C}$ Badtemperatur und einem Druck von 0,1 Torr gereinigt. Man erhält dann das bei Raumtemperatur fast geruchlose, bei erhöhter Temperatur stechend riechende, die Augen reizende Senföl. Bei Raumtemperatur färbt sich die zunächst farblose, ölige Flüssigkeit innerhalb kurzer Zeit gelb.

$$n_D^{20^{\circ}} = 1,6789$$

$$n_D^{65^{\circ}} = 1,6565$$

Ausbeute: 7,4 g = 55% der Theorie

6,478 mg Subst.: 6,471 mg CO_2 1,348 mg H_2O

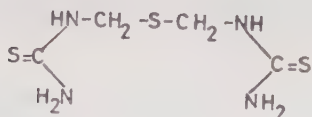
9,339 mg Subst.: 1,346 ml N₂ 750 Torr 29,4° C

54,1 mg Subst.: 215,6 mg BaSO₄

ber.: C = 27,25% H = 2,29% N = 15,89% S=54,57%

gef.: C = 27,26% H = 2,33% N = 16,05% S=54,75%

Bis-(thiocarbamido-methyl)-thioäther (XXVII)



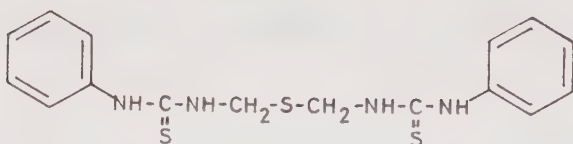
In einem 50 ml Erlenmeyerkolben wird 1,0 g Bis-isothiocyanato-methyl-thioäther (0,057 Mol) in 25 ml Äther gelöst. In diese Lösung wird trockener Ammoniak eingeleitet. Nach einigen Minuten trübt sich die Lösung, um dann wenig später wieder klar zu werden, nachdem die zunächst in sehr feiner Verteilung ausgefallene Substanz sich am Boden zusammengeballt hat. Etwa eine Viertelstunde nach Beginn des Einleitens bricht man die Reaktion ab. Das anfangs in öliger Konsistenz ausgefallene Produkt verfestigt sich allmählich und wird aus Methylalkohol umkristallisiert.

Schmp.: 143° C

Ausbeute: 0,7 g = 59% der Theorie

4,381 mg Subst.: 3,692 mg CO₂ 1,927 mg H₂O
 4,916 mg Subst.: 1,210 ml N₂ 718,5 Torr 28,0° C
 7,55 mg Subst.: 10,82 ml 0,01 n Ba(ClO₄)₂
 ber.: C = 22,84% H = 4,79% N = 26,64% S = 45,73%
 gef.: C = 23,00% H = 4,92% N = 26,39% S = 45,95%
 C₄H₁₀N₄S₃ (210,35)

Bis-(phenylthiocarbamido-methyl)-thioäther (XVIII)



1,2 g Diisothiocyanato-dimethylthioäther (0,0068 Mol) und 1,3 g Anilin (0,014 Mol) werden getrennt in je 15 ml wasserfreiem Äther gelöst. Beim Zusammengeben beider Lösungen tritt sofort eine heftige Reaktion ein, so daß der Äther ins Sieden gerät. Gelegentlich muß die Reaktion durch schwaches Erwärmen in Gang gesetzt werden. Kurze Zeit danach beginnt die Lösung, sich zu trüben. Nach etwa 5 Minuten setzt sich ein weißer Niederschlag ab, der allmählich erstarrt. Die überstehende Lösung ist zum Schluß wieder klar. Die Substanz wird zweimal aus Essigester umkristallisiert.

Schmp.: 176° C

Ausbeute: 1,2 g = 48,6% der Theorie

1,692 mg Subst.: 3,304 mg CO₂ 0,777 mg H₂O

4,531 mg Subst.: 0,635 ml N₂ 733 Torr 28,8° C

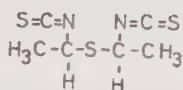
50,0 mg Subst.: 97,60 mg BaSO₄

ber.: C = 53,01% H = 5,00% N = 15,46% S = 26,53%

gef.: C = 53,29% H = 5,14% N = 15,29% S = 26,84%

C₁₆H₁₈N₄S₃ (362,55)

Bis(α-isothiocyanato-äthyl)-thioäther (XXV)



In einem 500 ml Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Calciumchloridrohr und Tropftrichter mit Druckausgleich werden 200 ml wasserfreies Aceton auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt und 16,2 g Natriumrhodanid (0,2 Mol), welches zuvor durch 24 Stunden langes Erhitzen auf 130° C getrocknet worden ist, unter Rühren darin gelöst. Zu dieser Lösung werden 15,9 g α,α'-Dichlor-diäthylthioäther²¹⁾ (0,1 Mol) gegeben. Man hält den Kolbeninhalt unter Rühren 2 Stunden lang am Sieden. Die anfangs klare Lösung trübt sich allmählich und färbt sich gelb. Nach dem Abkühlen wird filtriert und das Aceton am Rotationsverdampfer abge-

saugt. Da jetzt erneut etwas Natriumrhodanid, welches im Aceton gelöst war, ausgefallen ist, wird mit 30 ml Benzol versetzt und nochmals filtriert. Das Benzol wird dann wiederum am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvakuum entfernt. Anschließend wird zweimal bei 0,01 Torr destilliert.

Ausbeute: 10,4 g = 51% der Theorie

Sdp. 0,01 Torr 95°C $n_D^{20} = 1,6130$

4,336 mg Subst.: 5,592 mg CO₂ 1,510 mg H₂O

4,214 mg Subst.: 0,528 ml N₂ 738 Torr 28,6°C

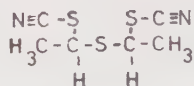
13,96 mg Subst.: 20,20 ml 0,01 n Ba(ClO₄)₂

ber.: C = 35,27% H = 3,95% N = 13,71% S = 47,08%

gef.: C = 35,19% H = 3,90% N = 13,77% S = 46,39%

C₆H₈N₂S₃ (204,34)

Bis-(α-thiocyanato-äthyl)-thioäther (XXVI)



In einem 100 ml Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Tropftrichter werden 16,2 g Natriumrhodanid (0,2 Mol) in 20 ml Wasser gelöst. Anschließend wird die Lösung im Eisbad auf eine Temperatur von 0° C gebracht. Im Laufe einer Viertelstunde läßt man 11,1 g Bis-α-chloräthylsulfid²¹⁾ (0,07 Mol) unter lebhaftem Rühren hinzutropfen. Nach einer Reaktionszeit von drei Stunden, während der ständig gerührt und im Eisbad belassen wird, hat sich der Kolbeninhalt unter Abscheidung einer kristallinen Substanz

(Lupe) rötlich verfärbt. Diese bringt man auf ein Glassinterfilter, wäscht mit Eiswasser nach, saugt ab und trocknet in der Trockenpistole bei Raumtemperatur. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äther erhält man farblose Kristalle.

Schmp.: 83°C Ausbeute: 9,5 g = 67% der Theorie

3,876 mg Subst.: 5,048 mg CO_2 1,358 mg H_2O

5,820 mg Subst.: 0,719 ml N_2 737 Torr $27,5^{\circ}\text{C}$

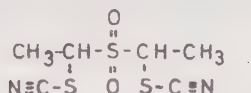
8,96 mg Subst.: 12,90 ml $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$

ber.: C = 35,27% H = 3,95% N = 13,71% S = 46,39%

gef.: C = 35,54% H = 3,92% N = 13,50% S = 46,16%

$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_3$ (204,34)

Bis-(α -thiocyanato-äthyl)-sulfon (XXVII)



In einem 100 ml Erlenmeyerkolben werden 1,43 g Bis-(α -thiocyanatoäthyl)-sulfid (0,007 Mol) in 10 ml Äther von 0°C gelöst und mit der ätherischen, ebenfalls auf 0°C abgekühlten Lösung von 3,0 g Phthalmonopersäure (0,165 Mol) unter leichtem Rühren versetzt. Nach etwa zwei Wochen saugt man den Äther ab und extrahiert den zurückbleibenden Kristallbrei mit heißem Chloroform. Den nach Abdampfen des Chloroformes erhaltenen Niederschlag extrahiert man mit kaltem Chloroform, bis sich nichts mehr löst. Das Lösungsmittel saugt man wiederum ab und kristallisiert das

farblose Reaktionsprodukt zweimal aus Essigsäureäthyl-
ester um.

Schmp.: 153° C

Ausbeute: 1,0 g = 61% der Theorie

6,375 mg Subst.: 7,297 mg CO₂ 1,980 mg H₂O

4,681 mg Subst.: 0,510 ml N₂ 718,5 Torr 26,4° C

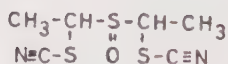
12,98 mg Subst.: 16,60 ml 0,01 n Ba(ClO₄)₂

ber.: C = 30,51% H = 3,39% N = 11,85% S = 40,71%

gef.: C = 31,19% H = 3,48% N = 11,74% S = 41,00%

C₆H₈N₂O₂S₃ (236,34)

Bis-(α -thiocyanato-äthyl)-sulfoxid (XXVIII)



In einem 100 ml Erlenmeyerkolben werden 1,43 g Bis-
 α -thiocyanatoäthyl-sulfid (0,007 Mol) in 10 ml Äther von
0° C gelöst und mit der ebenfalls auf 0° C abgekühlten
ätherischen Lösung von 1,27 g Phthalmonopersäure (0,07
Mol) unter leichtem Rühren versetzt. Nach etwa zwei Wochen
saugt man den Äther ab und extrahiert den zurückbleibenden
Kristallbrei mit heißem Chloroform. Den nach Abdampfen des
Chloroformes erhaltenen Niederschlag zieht man mit kaltem
Chloroform aus, bis sich nichts mehr löst. Das Lösungs-

mittel saugt man wiederum ab und kristallisiert das farblose, feinkristalline Reaktionsprodukt zweimal aus Methanol um.

Schmp.: 148°C

Ausbeute: $0,87\text{ g} = 56\%$ der Theorie

$3,949\text{ mg Subst.} : 4,684\text{ mg CO}_2 \quad 1,284\text{ mg H}_2\text{O}$

$3,476\text{ mg Subst.} : 0,398\text{ ml N}_2 \quad 733,0\text{ Torr} \quad 27,8^{\circ}\text{C}$

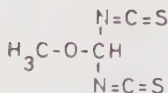
$14,99\text{ mg Subst.} : 20,15\text{ ml } 0,01\text{ n Ba(ClO}_4)_2$

ber.: $\text{C} = 32,71\% \quad \text{H} = 3,66\% \quad \text{N} = 12,72\% \quad \text{S} = 43,66\%$

gef.: $\text{C} = 32,37\% \quad \text{H} = 3,64\% \quad \text{N} = 12,52\% \quad \text{S} = 43,10\%$

$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{OS}_3 \quad (220,34)$

Diisothiocyanato-methyl-methyl-äther (XL)

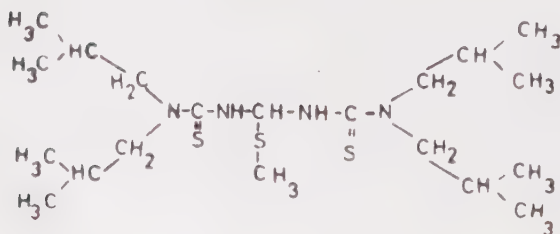


In einem 500 ml Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Anschütz-Aufsatz, Innenthermometer, Tropftrichter mit Druckausgleich, Gaseinleitungsrohr und Calciumchloridrohr werden $50,0\text{ g}$ fein gepulvertes, wasserfreies Silberrhodanid ($0,30\text{ Mol}$) in 250 ml absolutem Äther suspendiert. Unter ständigem Rühren werden in die durch ein Eisbad auf 0°C abgekühlte Suspension nach Verdrängen des Luftsauerstoffes

durch getrockneten Stickstoff 15,0 g Dichlormethyl-methyl-äther (0,13 Mol) während einer halben Stunde hineingetropft. Nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden, während der ständig gerührt und mit dem Eisbad gekühlt, auf Licht-, Luft- und Feuchtigkeitsausschluß geachtet wird, entfernt man die ungelösten Silbersalze mittels Filtration durch ein G 4-Glassinterfilter und ergänzt die erhaltene hellgelbe Lösung durch Zugabe von absolutem Äther auf 250,0 ml. Das nach vorsichtigem Eindampfen des Äthers im Vakuum erhaltene gelblich braune Öl weist den für Senföle typischen, stechenden Geruch auf.

Wegen der Neigung des erhaltenen Senföles zur Polymerisation - zuweilen unter Explosionserscheinung - muß dieses sofort ohne vorherige Entfernung des Lösungsmittels umgesetzt werden. Bei Lagerung tritt schon nach kurzer Zeit eine Trübung unter Abscheidung eines braunen Polymerisationsproduktes auf.

2,4-Diaza-1,5-bis-diisobutylamino-3-oxamethyl-penta-
1,5-dithion (XLI)



In einem 200 ml Jodzählkolben werden die eisgekühlten Lösungen von etwa 4,0 g (Diisothiocyanato-methyl)-methyl-äther (0,025 Mol) und 6,5 g Diisobutylamin (0,05 Mol) in je 50 ml Äther langsam zusammengegeben. Anschließend wird das Reaktionsgefäß mit einem Calciumchloridrohr verschlossen und eine Stunde lang in einer Eis-Kochsalzmischung gekühlt. Nach Entfernung der Kältemischung läßt man noch 24 Stunden bei Raumtemperatur reagieren und saugt dann den ausgefallenen gelblich-weißen Niederschlag auf einem Glassinterfilter ab. Nachdem man das Rohprodukt mit Äther gewaschen hat, kristallisiert man es zweimal aus einem Gemisch gleicher Teile Essigsäureäthylester und Chloroform und anschließend aus Isopropanol um. Die Substanz ist jetzt farblos und kristallin.

Schmp.: 175°C Ausbeute 0,81 g=7% der Theorie

5,028 mg Subst.: 10,541 mg CO_2 4,890 mg H_2O

3,849 mg Subst.: 0,483 ml N_2 734,0 Torr $26,9^{\circ}\text{C}$

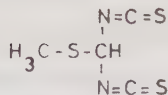
16,85 mg Subst.: 7,62 ml 0,01 n $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$

ber.: C = 57,37% H = 10,21% N = 13,48% S = 14,97%

gef.: C = 57,21% H = 10,88% N = 13,84% S = 14,50%

$\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{OS}_2$ (418,72)

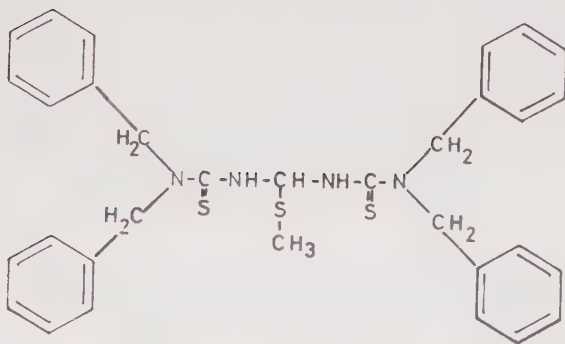
Diisothiocyanato-methyl-methyl-thioäther (XLIII)



In einem 500 ml Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Anschütz-Aufsatz, Innenthermometer, Tropftrichter mit Druckausgleich, Gaseinleitungsrohr und Calciumchloridrohr werden 50,0 g fein gepulvertes, wasserfreies Silberrhodanid (0,30 Mol) in 250 ml absolutem Äther suspendiert. Unter ständigem Rühren werden in die durch ein Eisbad auf 0° C abgekühlte Suspension nach Verdrängen des Luftsauerstoffes durch getrockneten Stickstoff 17,0 g Dichlormethyl-methylthioäther (0,13 Mol) während einer halben Stunde hineingetropft. Nach einer Reaktionszeit von 48 Stunden, während der ständig gerührt, mit dem Eisbad gekühlt und auf Licht-, Luft- und Feuchtigkeitsschluß geachtet wird, entfernt man die ungelösten Silbersalze mittels Filtration durch ein G4-Glassinterfilter und ergänzt die erhaltene hellgelbe Lösung durch Zugabe von absolutem Äther auf 250,0 ml. Das nach vorsichtigem Eindampfen des Äthers im Vakuum erhaltene gelblich braune Öl weist den für Senföle typischen, stechenden Geruch auf.

Wegen der Neigung des vorliegenden Senföles zur Polymerisation muß dieses sofort ohne vorherige Entfernung des Lösungsmittels umgesetzt werden. Bei Aufbewahrung tritt schon nach kurzer Zeit eine Trübung unter Abscheidung eines braunen Polymerisationsproduktes auf.

2,4-Diaza-1,5-bis-dibenzylamino-3-thiamethyl-penta-
1,5-dithion



In einem 200 ml Jodzahlkolben werden die eisgekühlten Lösungen von etwa 4,4 g (Diisothiocyanto-methyl)-methyl-sulfid (0,025 Mol) und 9,8 g Dibenzylamin (0,05 Mol) in je 50 ml Äther langsam zusammengegeben. Anschließend wird das Reaktionsgefäß mit einem Calciumchloridrohr verschlossen und eine Stunde lang in einer Eis-Kochsalzmischung gekühlt. Nach Entfernung der Kältemischung läßt man noch 24 Stunden bei Raumtemperatur reagieren und saugt

dann den ausgefallenen gelblich-weißen Niederschlag auf einem Glassinterfilter ab. Nachdem man das Rohprodukt mit Äther gewaschen hat, kristallisiert man es aus einem Gemisch von 4 Teilen Chloroform und einem Teil Essigsäureäthylester, dann aus Toluol und schließlich aus Benzol um. Die auf diese Weise erhaltene Substanz besteht aus farblosen, großen Nadeln.

Schmp.: 155°C

Ausbeute: 1,3 g = 9% der Theorie

6,407 mg Subst.: 15,806 mg CO_2 3,488 mg H_2O

1,247 mg Subst.: 0,115 ml N_2 721,5 Torr $27,2^{\circ}\text{C}$

97,0 mg Subst.: 120,3 mg BaSO_4

ber.: C = 67,32% H = 6,00% N = 9,81% S = 16,85%

gef.: C = 67,37% H = 6,09% N = 9,96% S = 17,04%

$\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{S}_3$ (570,85)

Umlagerung von Thiocyanatomethyl-äthylthioäther in

Isothiocyanatomethyl-äthylthioäther

In einem Halbmikro-Reagenzglas werden 1,2 g Thiocyanatomethyl-äthylthioäther (0,01 Mol) auf einem Glycerinbad 50 Minuten lang auf 120°C erhitzt. Hierbei wird, wie das Infrarot-Spektrum zeigt, schon der größte Teil des Rhodanides in das entsprechende Senföl umgelagert. Durch die anschließend erfolgende Destillation bei einer Temperatur von 95°C und einem Druck von 12 t wird die Isomerisierung vollendet. Der Brechungsindex der Substanz beträgt

jetzt $n_D^{20} = 1,5710$, und das Infrarot-Spektrum zeigt die typische breite Bande des Senföles bei $2050 \text{ cm}^{-1} = 4,85 \mu$ mit einer Schulter bei 2160 cm^{-1} . Die Substanz läßt sich mit Ammoniak und Anilin in die entsprechenden substituierten Thioharnstoffe umsetzen.

Ausbeute: $0,9 \text{ g} = 75\%$ der Theorie

Unter Zusatz von $0,05 \text{ g}$ Zinkchlorid geht die Umlagerung schon bei 80° C und in einer Zeit von 15 Minuten vorstatten. Durch stärkere Zersetzung bei der Umlagerung und Verluste bei der Aufarbeitung ist die Ausbeute aber erheblich geringer, als wenn man auf das Zinkchlorid verzichtet.

Umlagerung von Thiocyanato-dimethylthioäther in Isothiocyanato-dimethylthioäther

In einem Halbmikro-Reagenzglas werden $1,2 \text{ g}$ Thiocyanato-dimethylthioäther ($0,01 \text{ Mol}$) auf einem Glycerinbad 50 Minuten lang auf 120° erhitzt. Hierbei wird, wie das Infrarot-Spektrum zeigt, schon der größte Teil des Rhodanides in das entsprechende Senföl umgelagert. Durch die anschließend erfolgende Destillation bei einem Druck von 12 t und einer Temperatur von 78° C wird die Isomerisierung vollendet. Das Infrarot-Spektrum enthält jetzt die typische breite Senfölbände bei $2050 \text{ cm}^{-1} = 4,85 \mu$, und der Brechungsindex hat den Wert $n_D^{20} = 1,5895$. Nach der Umsetzung mit Ammoniak entsteht der entsprechende Thioharnstoff.

Ausbeute: 0,9 g = 75% der Theorie

Unter Zusatz von 0,05 g Zinkchlorid geht die Umlagerung schon bei 80° C und in einer Zeit von 15 Minuten vorstatten. Durch Zersetzung bei der Umlagerung und Verluste bei der Aufarbeitung ist die Ausbeute aber erheblich geringer, als wenn man auf das Zinkchlorid verzichtet.

Unterscheidung zwischen Rhodaniden und Senfölen durch
quantitative Oxydation mittels Monoperphthalsäure

Bei der Oxydation durch Monoperphthalsäure wird von den Rhodaniden entweder fast gar keine Persäure verbraucht (Methylrhodanid) oder nur so viel, wie erforderlich ist, die Sulfide in Sulfone überzuführen (Rhodanide von Thioäthern). Die Senföle verbrauchen dagegen sehr viel mehr Oxydationsmittel. Um den durch Zerfall der Monoperphthalsäure entstehenden Fehler zu eliminieren, wird gleichzeitig ein Blindversuch mit reiner Persäurelösung von gleicher Konzentration und bei der gleichen Temperatur wie im Hauptversuch ausgeführt. Zur Vermeidung der Umlagerung einiger Rhodanide, des Zerfalles der Monoperphthalsäure und eines durch Volumensänderung des Lösungsmittels bei Temperaturschwankungen möglichen Fehlers werden sämtliche Oxydationen bei Kühlschranktemperatur vorgenommen. Die zu untersuchende Substanz wird in einem 50 ml Meßkolben genau gewogen und in 5 ml Äther gelöst. Anschließend werden 40,0 ml Perphthalsäurelösung hinzugegeben,

und zum Schluß wird mit Äther bis zur Marke aufgefüllt. Für die Titration werden jeweils 2,0 ml entnommen, in einen 200 ml Jodzählkolben, der 20,0 ml 20-prozentige Kaliumjodidlösung enthält, gegeben und nach 10 Minuten mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung gegen Stärke titriert. Aus den Ergebnissen wird das molare Verhältnis der verbrauchten Monoperphthalsäure zur jeweils eingesetzten Menge der Substanz ermittelt.

Einwirkung von Monoperphthalsäure auf Methylrhodanid
in ätherischer Lösung

Hauptversuch:

0,3017 g Methylrhodanid (0,004125 Mol)

40,0 ml Monoperphthalsäurelg. (0,01 Mol = 1,82 g)

Äther ad 50,0 ml

Blindversuch:

40,0 Monoperphthalsäurelg. (0,01 Mol = 1,82 g)

Äther ad 50,0 ml

Temperatur ca. 5° C

Zur Bestimmung gelangten jeweils 2,00 ml Lösung.

Stunden	ml 0,1 Natriumthiosulfatlösung		
	Hauptversuch	Blindversuch	Differenz
0	7,99	8,00	0,01
24	7,88	8,00	0,12
48	7,80	7,96	0,16
72	7,73	7,95	0,22
96	7,70	7,94	0,24

Die Menge Persäure, die durch das Rhodanid verbraucht wird, ist also außerordentlich gering (0,067 Mol Persäure pro Mol Methylrhodanid).

Einwirkung von Monoperphthalsäure auf Methylsenföl
in ätherischer Lösung

Hauptversuch:

0,3131 g Methylsenföl (0,004283 Mol)

40,0 ml Monoperphthalsäurelg. (0,01 Mol = 1,82 g)

Äther ad 50,0 ml

Blindversuch:

40,0 ml Monoperphthalsäurelg. (0,01 Mol = 1,82 g)

Äther ad 50,0 ml

Temperatur ca. 5° C

Zur Bestimmung gelangten jeweils 2,0 ml Lösung

Stunden	ml 0,1 n Natriumthiosulfatlösung		
	Hauptversuch	Blindversuch	Differenz
0	7,83	8,00	0,17
24	3,80	8,00	4,20
48	2,24	7,96	5,72
72	1,54	7,95	6,41
96	1,21	7,94	6,73

Durch das Methylsenföl wird also praktisch die gesamte Persäure aufgebraucht. Vorher ist ein Ende der Oxydation nicht zu erkennen.

Einwirkung von Monoperphthalpersäure auf Thiocyanato-
methyl-äthylthioäther (XIII) in ätherischer Lösung

Hauptversuch:

0,1643 g Thiocyanatomethyl-äthyl-thioäther (0,00123 Mol)

40,0 ml Monoperphthalsäurelg. (0,0094 Mol = 1,72 g)

Äther ad 50,0 ml

Blindversuch:

40,0 Monoperphthalsäurelg. (0,0094 Mol = 1,72 g)

Äther ad 50,0 ml

Temperatur ca. 5° C

Zur Bestimmung gelangten jeweils 2,00 ml Lösung

Stunden	ml 0,1 n Natriumthiosulfatlösung		
	Hauptversuch	Blindversuch	Differenz
0	7,50	7,54	0,04
24	5,56	7,54	1,98
48	5,52	7,54	2,02
96	5,30	7,33	2,03

Es wurden also pro Mol Substanz 2,03 Mol Persäure verbraucht. Dieser Verbrauch erklärt sich aus der Oxydation des Thioäthers zum Sulfon.

Einwirkung von Monoperphthalsäure auf Isothiocyanatomethyl-
äthylthioäther (II) in ätherischer Lösung

Hauptversuch:

0,1017 g Isothiocyanatomethyl-äthylthioäther (0,000763 Mol)

40,0 ml Monoperphthalsäurelg. (0,0089 Mol = 1,62 g)

Äther ad 50,0 ml

Blindversuch:

40,0 ml Monoperphthalsäurelg. (0,0089 Mol = 1,62 g)

Äther ad 50,0 ml

Temperatur ca. 5° C

Zur Bestimmung gelangten jeweils 2,00 ml Lösung.

Stunden	ml 0,1 n Natriumthiosulfatlösung		
	Hauptversuch	Blindversuch	Differenz
0	6,99	7,11	0,12
24	4,42	7,09	2,67
48	4,22	7,08	2,86
96	3,92	6,95	3,03

Pro Mol Senföl wurden also 4,97 Mol Persäure verbraucht, ohne daß die Reaktion wie bei den Rhodaniden zum Stillstand kommt.

Einwirkung von Monoperphthalsäure auf Thiocyanato-
dimethylthioäther (XVI) in ätherischer Lösung

Hauptversuch:

0,1312 g Thiocyanatomethyl-methyl-thioäther (0,00110 Mol)
40,0 Monoperphthalsäurelg. (0,0094 Mol = 1,72 g)
Äther ad 50,0 ml

Blindversuch:

40,0 Monoperphthalsäurelg. (0,0094 Mol = 1,72 g)
Äther ad 50,0 ml
Temperatur ca. 5° C
Zur Bestimmung gelangten jeweils 2,00 ml Lösung

Stunden	ml 0,1 n Natriumthiosulfatlösung		
	Hauptversuch	Blindversuch	Differenz
0	7,49	7,54	0,05
24	5,90	7,54	1,64
48	5,75	7,54	1,79
96	5,55	7,33	1,78

Es wurden also pro Mol Substanz 2,02 Mol Persäure verbraucht. Dieser Verbrauch erklärt sich aus der Oxydation des Thioäthers zum Sulfon.

Einwirkung von Monoperphthalsäure auf Isothiocyanato-
dimethylthioäther (V) in ätherischer Lösung

Hauptversuch:

0,09913 g Isothiocyanatomethyl-methylthioäther (0,000831 Mol)

40,0 ml Monoperphthalsäurelg. (0,0089 Mol = 1,62 g)

Äther ad 50,0 ml

Blindversuch:

40,0 ml Monoperphthalsäurelg. (0,0089 Mol = 1,62 g)

Äther ad 50,0 ml

Temperatur ca. 5° C

Zur Bestimmung gelangten jeweils 2,00 ml Lösung.

Stunden	ml 0,1 n Natriumthiosulfatlösung		
	Hauptversuch	Blindversuch	Differenz
0	7,01	7,11	0,10
24	4,15	7,09	2,94
48	4,05	7,08	3,03
96	3,50	6,95	3,45

Pro Mol Senföl wurden also 5,19 Mol Persäure verbraucht, ohne daß die Reaktion wie bei den Rhodaniden zum Stillstand kommt.

Diese Arbeit wurde im Institut für Pharmazeutische Chemie
und Lebensmittelchemie in Marburg auf Anregung und unter
Anleitung von

Herrn Professor Dr. H. Böhme

angefertigt.

Für die großzügige Förderung der vorliegenden Arbeit
spreche ich Herrn Professor Dr. H. Böhme meinen herz-
lichen Dank aus.

Lebenslauf

Am 20. September 1935 wurde ich in Dortmund als zweiter Sohn des Apothekers Dr. Max Scheel und seiner Ehefrau Astrid, geb. Lucht geboren. Kurz danach zog die Familie nach Flensburg, wo mein Vater im Frühjahr desselben Jahres die Hof- Stadt- und Ratsapotheke gekauft hatte. Ab Herbst 1942 besuchte ich die St. Nikolai Knabenschule in Flensburg, bis diese im März 1945 wegen der Kriegsereignisse geschlossen wurde. Erst im Oktober nahm die Schule den Betrieb wieder auf, wobei gleichzeitig der Schuljahrsbeginn vom Herbst auf das Frühjahr verlegt wurde. Im April 1947 bestand ich die Aufnahmeprüfung für das Alte Gymnasium in Flensburg, wo ich im März 1956 die Reifeprüfung ablegte.

Im April des gleichen Jahres trat ich als Praktikant in die Apotheke meines Vaters ein. Im März 1958 bestand ich in Kiel die pharmazeutische Vorprüfung. Im Sommersemester 1958 begann ich das Pharmaziestudium an der Philipps-Universität in Marburg, wo ich bis zum Abschluß blieb.

Nach dem Staatsexamen am Ende des Wintersemesters 1960/61 arbeitete ich ein halbes Jahr in der väterlichen Apotheke in Flensburg. Im Herbst desselben Jahres ging ich wieder zurück an das Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie in Marburg, wo ich nach einem Vorbereitungspraktikum seit März 1962 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Böhme an meiner Dissertation arbeite. Im Mai 1962 erhielt ich die Approbation als Apotheker.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren Böhme, Büsing, Dimroth, Drawert, Grabowsky, Hafner, Keßler, Kreutzkamp, Mahr, Pirson, Schmid, Schmitz, Severin, Siess, v. Stosch, Walcher und Zinner.

